结构与性能的关系

〔美〕R. E. 纽纳姆 著
卢绍芳 吴新涛 译
方亿雄 校
卢嘉锡 审

科学出版社
1983

内 容 简 介

本书介绍非金属晶体的结构因素如对称性、晶体场、各向异性原子基团和离子半径等对晶体材料物理性能的影响。书中着重从原子和分子水平阐述这些宏观性能的微观机理，为选择和设计具有特定性能的新材料，提供了应该依据的结构化学参量。全书共分七章，第一章简略介绍对称性和晶体物理的基础知识。后六章分别论述晶体结构与电学、热学、极化、光学、磁学和机械等各种宏观物理性能的关系。

本书涉及的领域较广泛，包括固体物理、结晶学和结构化学的许多方面，可作为晶体材料性能基础研究的入门书。因此可供从事材料科学、结构化学、固体物理的研究人员和高等院校物理、化学等有关专业的师生参考。

Robert E. Newnham
STRUCTURE-PROPERTY RELATIONS
Springer, 1975

结构与性能的关系
〔美〕R. E. 纽纳姆 著
卢绍芳 吴新涛 译
方亿雄 校
卢嘉锡 审
责任编辑 白明珠
科学出版社出版
北京朝阳门内大街137号
中国科学院印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983年9月第一版 开本：787×1092 1/32
1983年9月第一次印刷 印张：8 8/4
印数：0001—8,800 字数：196,000
统一书号：13031·2378
本社书号：3254·13—4

定价：1.40元

目　录

第一章　对称性和晶体物理 ……1

§1.1　晶类 ……1
§1.2　空间群 ……6
§1.3　晶体的对称性分布 ……9
§1.4　键长计算 ……12
§1.5　密度 ……13
§1.6　物理性能 ……14
§1.7　物理性能的对称性 ……16
§1.8　张量 ……18
§1.9　磁对称性 ……22
参考文献 ……26

第二章　材料中的电子输运 ……28

§2.1　原子轨道、分子轨道和能带 ……28
§2.2　电子学材料 ……34
§2.3　半导体 ……36
§2.4　带隙和迁移率 ……40
§2.5　半导体掺杂 ……43
§2.6　半金属和窄带隙半导体 ……46
§2.7　磁性半导体 ……47
§2.8　分子电路 ……48
§2.9　金属-金属键 ……49
§2.10　各向异性导体 ……50
§2.11　超导性 ……52
参考文献 ……57

第三章　热性能和离子输运……59
§3.1　晶格振动……60
§3.2　热性能……63
§3.3　热导性……64
§3.4　超声衰减……67
§3.5　热膨胀……67
§3.6　扩散……73
§3.7　离子电导率……77
§3.8　离子开关……79
§3.9　超离子导体……80
§3.10　固态电池组材料……82
§3.11　照相过程……83
§3.12　温差电材料……84
§3.13　热离子材料……85
参考文献……86
第四章　铁电体及其它铁性材料……88
§4.1　极性晶体和热电性……89
§4.2　压电性……92
§4.3　声电效应……96
§4.4　铁电性……97
§4.5　氢键铁电体……101
§4.6　铁电体的分类……103
§4.7　相变温度和矫顽场……104
§4.8　铁性晶体……107
§4.9　自由能公式……108
§4.10　原发性铁性矿物……111
§4.11　次发性铁性体……117
§4.12　铁性体的对称种类……126
参考文献……128

第五章 光学材料 ……131
§5.1 光泽 ……133
§5.2 双折射和晶体结构 ……134
§5.3 光学窗口 ……137
§5.4 颜色 ……141
§5.5 晶体激光器 ……144
§5.6 半导体灯 ……146
§5.7 发光 ……147
§5.8 阴极射线致色材料和光致色材料 ……152
§5.9 旋光性 ……155
§5.10 光弹性 ……158
§5.11 非线性光学材料 ……160
参考文献 ……164
第六章 磁性材料 ……165
§6.1 抗磁性 ……166
§6.2 过渡金属原子 ……167
§6.3 晶体场理论 ……169
§6.4 顺磁性盐类 ……174
§6.5 转变温度 ……174
§6.6 磁化 ……178
§6.7 晶体的各向异性 ……180
§6.8 硬磁体和软磁体 ……183
§6.9 磁泡存储器 ……186
§6.10 微波石榴石 ……189
§6.11 磁光材料 ……191
§6.12 磁电性 ……193
参考文献 ……195
第七章 具有有用力学性质的材料 ……197
§7.1 弹性 ……197

§7.2 力学模拟 ……200
§7.3 弹性的各向异性 ……204
§7.4 弹性刚度与压力的依赖关系 ……214
§7.5 弹性刚度与温度的依赖关系 ……216
§7.6 温度补偿材料 ……218
§7.7 表面波材料 ……221
§7.8 分子的几何形状和分子的柔性 ……223
§7.9 硬度 ……225
§7.10 研磨和抛光 ……227
§7.11 摩擦和磨损 ……231
§7.12 位错和范性形变 ……233
§7.13 硬金属 ……238
§7.14 解理 ……240
§7.15 脆性破裂 ……243
§7.16 韧性 ……244
§7.17 玻璃的强化 ……246
§7.18 复合材料 ……248
参考文献 ……250
化学式索引 ……253
主题索引 ……259

第一章　对称性和晶体物理

所有的晶体都有平移周期性，而大部分晶体还有其它一些对称元素．对称操作将物体的这一部分与另一部分联系起来．在对称操作之后，物体在形式和取向两方面与原来毫无差别．我们生活在三维世界里[1]，于是有三种主要类型的对称算符：二维镜面、一维旋转轴和零维反演中心．考虑一组正交轴 X,Y,Z，取一任意点 (x,y,z)，$Y=0$ 的镜面将它转换为 $(x,-y,z)$，改变了 Y 坐标的符号．如果运用镜面算符，前后物体全同，则镜面就是物体的一个对称元素．许多晶体中存在着二重旋转轴．如果该轴与 Z 轴重合，点 (x,y,z) 绕 Z 轴旋转 180° 至 $(-x,-y,z)$，改变了两个坐标的符号．位于坐标系原点的反演中心变换 (x,y,z) 至 $(-x,-y,-z)$．图 1.1 示出三种对称操作．

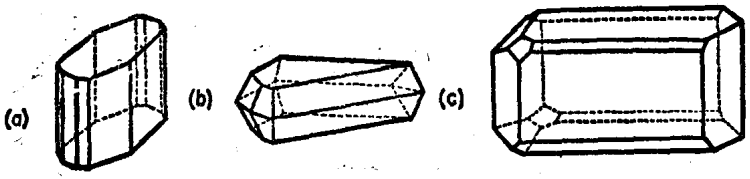


图 1.1　三种晶体示出三种主要类型的对称元素：反演、反射和旋转．(a) 胆矾 ($CuSO_4\cdot 5H_2O$) 晶体只有一个对称中心；(b) 水氯硼钙石 ($Ca_6B_{18}O_{33}Cl_4\cdot 4H_2O$) 具有镜面对称；(c) 蔗糖晶体 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 有一个二重旋转轴

§1.1　晶　　类

点群是围绕着一个点操作的对称元素的自洽系列．有无

111174

数多种点群，但只有32种能配合晶体中的平移周期性．这32种晶类支配着晶体的物理性质．

Hermann-Mauguin 符号是用来描述对称元素和点群的．数字表示旋转轴：旋转360°/3＝120°的三重对称轴简化为3．镜面为 m，其方位可以由点群符号推断．$3/m$ 意味着三重轴垂直于镜面．在晶类$3m$中，三重轴躺在镜面上．反演对称不用一种符号明显表示出来，尽管许多群是有中心的．其所以这样，是因为符号仅仅开列出独立的对称元素．例如，考虑单斜晶类 $2/m$，它包含一个沿着 Y 的二重轴以及垂直于 Y 的镜面，而原点为对称中心．二重轴将点(x, y, z)转至$(-x, y, -z)$，而镜面将点$(-x, y, -z)$操作到$(-x, -y, -z)$．这样，2和 m 的连续操作，将点(x, y, z)转至$(-x, -y, -z)$，和反演操作一样．

32种晶类可以借回答下列一些问题从几何上推导出：哪些类型的旋转对称与平移周期相一致？相交旋转轴的哪几种组合是可能的？不同类型的旋转对称又是如何与镜面和反演对称组合的？

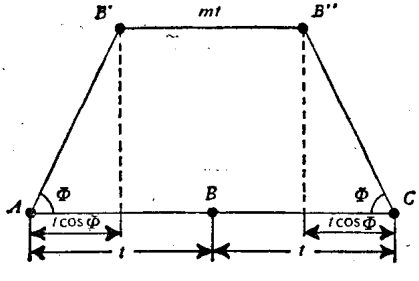


图 1.2　旋转轴垂直于纸面的一维点阵．Φ 的允许值只是那些相应于 1, 2, 3, 4 和 6 重对称轴的值

用图 1.2 很容易证明，只有五种旋转对称类型与平移一致．想象一个一维的点阵排列，每个点阵周围环境一样，间隔的距离为 t．设旋转角 $\Phi=360°/n$ 的旋转轴垂直于点列，用这样的轴通过每个点阵．以通过 A 的旋转轴操作 B，使 B 至 B'；以通过 C 的旋转轴操作 B，得 B 至 B''．点 B' 和 B'' 限定了一条平行于 A—B—C 的

线,它将和 ABC 有相同的重复距离.因此,B' 与 B'' 之间的距离为 mt, 这里 m 为整数. 根据几何学, $mt=2t-2t\cos\Phi$. 设 m 为任意整数, 导出 Φ 的五个允许值, $\Phi=360$, 60, 90, 120 和 180°.这些相当于算符 1 及四个旋转算符 6, 4, 3 和 2, 晶体中不存在其它类型的旋转轴(5, 7, 8 等), 尽管它们在分子中可能存在.

为了推导相交旋转轴的允许组合, 可利用 Euler 作图法[9]. 以球面三角进行证明, 包含两个重要的结论. 第一个结论是,两根相交的旋转轴总是产生第三根,这表明旋转轴绝不会成对. 点群含有要么一根要么多于两根的旋转轴. 含有单一旋转轴的五个晶类,简单标记为 1, 2, 3, 4 和 6. Euler 作图法的第二个结论是和相交旋转轴之间的夹角有关的方程. 如果 OA 和 OB 是相交于点 O 的两根轴,两轴之间的夹角 AOB 为

$$\cos(AOB)=\frac{\cos(\Phi_3/2)+\cos(\Phi_1/2)\cos(\Phi_2/2)}{\sin(\Phi_1/2)\sin(\Phi_2/2)}$$

这里 Φ_1, Φ_2 和 Φ_3 是三根相交轴的旋转角. 例如,考虑两根三重轴和一根二重轴的组合,两根三重轴之间的夹角余弦为

$$\cos(AOB)=\frac{\cos(180°/2)+\cos(120°/2)\cos(120°/2)}{\sin(120°/2)\sin(120°/2)}$$
$$=1/3$$

角 AOB 为 70.5°,为四面体角的补角. 二重轴和任何一根三重轴之间的夹角为 54.7°, 这些角分别对应于立方体两条体对角线之间的角、体对角线和立方体棱之间的角. 因此, 332 对称组合是与立方晶系相一致的. 不是所有对称元素的组合都是允许的. 例如, 643 的轴组合导出的余弦值是不可能的. 六重轴和四重轴绝不可能在晶体中一起存在. 可允许的轴组合为 222, 322, 422, 622, 332 和 432. 所有满足 Euler 方程的 1, 2, 3, 4 和 6 的其它组合都与这其中之一等价.

六种允许的组合分别引出点群 222, 32, 422, 622, 23 和 432. 这六种晶类加上五种含有单一旋转轴(1, 2, 3, 4和 6)的晶类，合称为 11 种对映体晶类，因为这些晶类有着右旋和左旋晶体. 这些晶体不含有从右旋转换到左旋转的对称元素. 反演和镜面操作改变手性，而旋转操作则否.

所有的晶体结构都归于七个晶系之一：立方、六方、四方、三方、斜方、单斜和三斜. 菱面体晶体是从属于三方晶系的. 每个晶系以它的最低限度对称性来定义. 立方晶系的最低限度轴对称为四根三重轴；单轴晶系六方、四方和三方晶系分别有单根六重轴、四重轴和三重轴；斜方晶系有三根相互垂直的二重轴；单斜晶系有单根二重轴；三斜晶系具有不高于 1 的旋转对称.

最低限度对称性的要求限制了单胞的线度. 例如，斜方单胞有三根垂直轴，但单胞棱 a, b, c 之间没有任何关系. 这是根据 222 点对称所得出的. 由 Euler 作图法，三根相交的二重轴必须交于直角形成一个闭合群，因此斜方轴是相互垂直的. 因为二重对称绝不会将一根轴转换成另一根，而仅仅是掉换轴的符号. 所以，单胞线度 a, b, c 之间是不相关的. 这样，a 绝不会转变到 b，因而 a 和 b 是非等效的. 然而，在高于斜方对称的晶系中，情形就不是这样. 三方晶系中，平行于 c 的三重轴将 a 移至 b，而它的对称元素使单胞依然不变，那么 a 的长度必须等于 b.

在 11 种轴点群中，有一个只含有恒等算符(1)，四个是基于单根旋转轴(2, 3, 4, 6)的，六个含有三根或三根以上相交的对称轴(222, 32, 422, 622, 23, 432). 余下的 21 种点群是由 11 个轴类同反演和镜面对称组合而得到的. 首先考虑与对称中心的组合. 在恒等算符 1 上加中心给出 $\bar{1}$，这是一个中心对称三斜类.

对具有单一旋转轴的晶类添加对称中心有两种方式．试考虑中心和单一二重旋转轴的组合情况．反演中心必须在轴上，否则就会出现过多的线和点．反演和旋转操作可以是连续或合并运用．在连续运用之下，产生四个等效点．平行于 Y 的二重轴将点(x, y, z)移至$(-x, y, -z)$．在(x, y, z)和$(-x, y, -z)$上用处于原点的反演算符操作，分别将它们移至$(-x, -y, -z)$与$(x, -y, z)$，总共给出四个等效点．$Y=0$ 的反映面使(x, y, z)与$(x, -y, z)$相关联，也使$(-x, -y, -z)$与$(-x, y, -z)$相关联．至此，点群包含一个对称中心，一根沿 Y 的二重旋转轴以及一个垂直于二重轴的反映面．这就是单斜点群 $2/m$．若合并运用反演中心与沿 Y 的二重轴，给出的结果就不同，使(x, y, z)移至$(x, \bar{y}, z)$．这就是点群 $\bar{2}=m$．它也是单斜晶系，不过只有两个等效点，而不是四个等效点．反演对称与单根三、四或六重轴组合，当连续运用这些操作时给出晶类 $\bar{3}$，$\frac{4}{m}$，$\frac{6}{m}$；当合并运用时则给出 $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}=\frac{3}{m}$．这样，由组合单根旋转轴用反演对称旋转作反演可以取得八个新的点群．

镜面对称与单根旋转轴按着次序依次组合，还可得出更多几种群．镜面只有两种方位将不产生附加旋转轴：(1)镜面与轴垂直；(2)轴处在镜面上．第(1)种情况没有给出什么新的群：$\frac{1}{m}=m$，$\frac{2}{m}$，$\frac{3}{m}=\bar{6}$，$\frac{4}{m}$，$\frac{6}{m}$，这些都是先前已由旋转-反演组合产生的．第(2)种情形把镜面放置在平行位置则给出 $1m=m$，$2m=mm$，$3m$，$4m=4mm$ 和 $6m=6mm$．后四个是新的群，使点群的总数达到 23 个．

余下的 9 个点群是由镜面与轴组合 222，32，422，622，23 和 432 的再组合推得的．其中六个是在每种情况下将镜面

置于与主要的对称轴成垂直的位置得到的：$\frac{2}{m}22=\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ $=mmm$，$\frac{3}{m}2=\frac{3}{m}m2=\bar{6}m2$，$\frac{4}{m}22=\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}=\frac{4}{m}mm$，$\frac{6}{m}22=\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}=\frac{6}{m}mm$，$\frac{2}{m}3=\frac{2}{m}\bar{3}=m3$，$\frac{4}{m}32=\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ $=m3m$. 最后三类是把平行面加到组合 222，322 和 23 推得，分别得到 $\bar{4}2m$，$\bar{3}\frac{2}{m}=\bar{3}m$ 和 $\bar{4}3m$.

§1.2 空 间 群

晶体结构的全部微观对称性是由空间群给出的；任何晶体结构都隶属于 230 种空间群. 空间群完整的一览表连同等效位置及对称图形一并刊载在"International Tables for X-ray Crystallography", Vol.I [3]. 这里列举一些 Hermann-Mauguin 符号的实例和诠释.

所有的空间群符号用一个大写字母开头，表 1.1 中的代码符号给出点阵类型. 第二个符号代表主要的对称方向. 表 1.1 也给出了不同晶系的对称元素符号和方位. 空间群符号中没有明显地指出晶系，不过从对称元素可以很容易加以推断. 如果有二级轴向和三级轴向对称元素的话，那就在第三和第四个字母的位置.

举例说明，试考虑氟磷灰石的空间群 $P6_3/m$. 点阵是初基的，因此必定是六方晶系，因为存在着一根六重轴. 单一符号 $6_3/m$ 属于 Z 轴，即 [001] 方向. 氟磷灰石不含有其它六方晶体中的二级轴向和三级轴向的对称元素. 在 $P6_3/m$ 中 6_3 是平行于 [001] 的螺旋轴. 6_3 螺旋轴包括旋转 60° 并伴随有沿 [001] 做 $\frac{3}{6}c$ 或半个 c 的平移. 在 $P6_3/m$ 中 $/m$ 表示镜

表 1.1 指示空间群的符号和方向

点阵类型	点阵位置	符号
初基点阵	0, 0, 0	*P*
(100)面心	0, 0, 0; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	*A*
(010)面心	0, 0, 0; $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$	*B*
(001)面心	0, 0, 0; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0	*C*
体心	0, 0, 0; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	*I*
面心	0, 0, 0; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0	*F*
菱面体	0, 0, 0; $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{3}$; $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$	*R*

符号	对称操作
m	反映(镜面)
a, *b*, *c*	轴向滑移面
n	对角向滑移面,或成网滑移面
d	菱形滑移面
1	不变轴(单轴)
$\bar{1}$	对称中心(反演)
2, 3, 4, 6	旋转轴(二重轴,三重轴,四重轴和六重轴)
$\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$	反演轴
2_1, 3_1, 3_2, 4_1 4_2, 4_3, 6_1, 6_2 6_3, 6_4, 6_5	螺旋轴

点群和空间群中符号的位置顺序

晶系	主轴位置	二级轴位置	三级轴位置
三斜	—	—	—
单斜	[010]	—	—
正交	[100]	[010]	[001]
三方	[001]	⟨100⟩*	⟨210⟩*
四方	[001]	⟨100⟩*	⟨110⟩*
六方	[001]	⟨100⟩*	⟨210⟩*
立方	⟨100⟩	⟨111⟩	⟨110⟩*

* 这些方向在晶系内所有晶类中不一定是对称轴。

面垂直于 6_3 轴．因此镜面垂直于[001]．

金红石属于 $P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$，还是初基点阵，不过这里是四方对称的，因为主轴是一根四重轴．立方晶体有时也有四重对称的，但金红石却不是立方晶体，因为符号中没有出现三重对称轴．所有的立方晶体含有沿〈111〉方向的四根三重轴．如表 1.1 所示，$4_2/m$ 属于主要的对称方向[001]．四重螺旋轴 4_2（旋转 90° 并伴有 $\frac{2}{4}c$ 平移）平行于 Z 并垂直于镜面 m．金红石具有二级轴向和三级轴向的对称元素，分别沿着〈100〉和〈110〉方向．平行于[100]的是 2_1 轴，旋转 180° 加上 $\frac{1}{2}a$ 的平移．螺旋轴垂直于以 n 标记的成网滑移面．成网滑移面的操作包括反映——这里是越过(100)面，随后平行于镜面作对角线平移．对于垂直于[100]的成网滑移面来说，平移矢量为 $(b+c)/2$．金红石的三级轴向为[110]，它平行于二重轴并垂直于镜面．在四方晶体中，[100]和[010]方向是等效的，正象[110]和[$\bar{1}$10]也是等效的一样．因此，在空间群符号中不必注明[010]和[$\bar{1}$10]的对称性质．

正铁氧体属于 $P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}$，它具有初基点阵，符号中的三根二重轴[1]表明晶体是正交的，对称方向沿着[100]，[010]和[001]．沿着[100]的 2_1 螺旋轴垂直于 b 轴滑移面．伴随着 b 的对称操作是越过(100)面的反映，接着沿 [010] 平移 $\frac{1}{2}b$．

透长石属于 $C2/m$，C 底心点阵，二重轴平行于[010]，而镜面平行于 (010)．例如透长石这样的单斜晶体都具有单根的某种二重轴．

1) 原书为三重轴，应为三根二重轴之误——译者注。

方解石是三方晶系，正如其空间群符号 $R\bar{3}\frac{2}{c}$ 所表示的那样．当考虑六次轴时，菱面体晶体单胞中含有三个阵点，其坐标列于表 1.1．当考虑的是三方坐标系时，三方晶系晶体是初基的．方解石有一根三重反演轴（120° 旋转并伴有反演），在六方晶系中它平行于主轴方向[001]．在二级轴方向〈100〉上也含有垂直于 c 滑移面的二重轴．

描述晶体结构时，空间群十分有用，因为它包含了全部的微观对称性．晶类（点群）给出了对晶体形态和物理性能相当重要的宏观对称性．性能测量对将空间群与晶类区分开来的很小平移是不敏感的．于是，含有二重轴的晶体与含有二重螺旋轴的晶体有着相同的张量对称性．要将空间群变换成晶类，只要把螺旋轴改变为普通的旋转轴，把滑移面改变为镜面，并去掉点阵符号．以金红石为例，空间群符号 $P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$ 可变换为点群 $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}=\frac{4}{m}mm$．

§1.3 晶体的对称性分布

无机材料很少具有大的单胞，因为与有机分子比较起来，它的化学式简单得多．许多有机晶体的单胞体积约为 10,000Å^3，而蛋白质分子还要更大 10 至 100 倍．Tipula 虹色病毒属于面心立方结晶，轴长 3580Å，单胞体积接近 460 亿 Å^3．大多数无机单胞的体积是 10—1000Å^3 的范围．体积最小的是金属元素，最大的是多型体化合物．碳化硅多型体和六方铁氧体的单胞轴长达 1500Å．

化学式简单的材料趋向于比化学式复杂的材料对称性更高．表 1.2 证实了这一点，表中列出了七大晶系的百分率分布．无机材料中三分之二对称性高于斜方对称性，而有机材

料却有85% 不是这样. 下列的统计清楚地表明,这个分布强烈地受到许多简单结构类型的实例所左右. 对于无机材料,主要空间群的分布是 $Fm\,3m$ (9%), $Pnma$ (7%), 六个空间群 $Fd\,3m$, $P2_1/c$, $P6_3/mmc$, $Pm\,3m$, $R\,\bar{3}m$ 和 $C2/c$ 占3—5%. 一些相当复杂的矿物属于 $P2_1/c$ 与 $C2/c$ 空间群,但其它大部分是由密堆积结构组成. 岩盐和面心立方晶体为 $Fm\,3m$, 六方密堆积为 $P6_3/mmc$, 尖晶石为 $Fd3m$, 钙钛矿为 $Pm\,3m$, 一些畸变的密堆积结构为 $Pnma$ 和 $R\,\bar{3}m$.

表 1.2 结晶材料在七个晶系中的分布百分比
[百分比是根据在 "Crystal Data"(No.1)[4] 中所列出的 5572 种无机化合物、3217 种有机化合物及 224 种蛋白质统计的]

	无 机	有 机	蛋白质	合 计
三 斜	2	6	2	4
单 斜	14	49	35	27
正 交	18	30	43	23
三 方	12	4	6	9
四 方	14	6	6	11
六 方	11	2	2	7
立 方	30	4	5	20

由此可见,表中立方无机材料之所以占优势,可以追根到几种重要的结构类型. 就低对称晶体来看,缺少三斜晶体可能有几种原因. 其中一种可能是因为三斜空间群只有两个,倘若空间群能够近似均匀地分布,那么就只有 1% 以下是三斜的. 然而,我们知道空间群并非均匀地分布,因为某些结构比另一些更普遍. 另一个可能的原因是结晶学家不会随意地选择课题,他们首先分析最容易的结构而撇开那些真正困难的结构(通常是三斜的). 这种情况现在比起过去已经有所改变,因为大部分容易的结构已经报道了,而且自动化衍射仪和电子

计算机也使结构分析变得容易得多．三斜晶体的百分率在过去十年中已有了成倍的增加，不过仍然是小的．第三个可能的原因值得深思．鉴于复杂的分子式倾向于具有低的对称性，三斜晶体的数目由于组成复杂的无机化合物的罕见而本来就少，三元和四元化合物比起二元化合物来显然更为少见．

大约 80% 的无机结构和 60% 的有机结构是有中心的，这可能由于一些重要的原子间作用力是向心的．离子力取决于原子间距，与角度无关．共价键则取决于角度，因此无心晶体的百分率在有机固体中更高些．在生物活性物质中，反演对称与各种类型的镜面实际上是不存在的，因为大多数的生命系统——从低等动物到人类都是有手性的．手性来源于螺旋以旋绕和解旋绕方式传递遗传密码的重复过程．螺旋具有螺旋轴对称性，因此大部分生命起源的晶体属于含有螺旋轴的空间群．在蛋白质中，所有分布稠密的空间群都含有螺旋轴 $P2_12_12_1$(34%)，$P2_1$(23%)，$C2$(11%) 与 $P2_12_12$(7%)．在较简单的有机材料晶体中螺旋轴也很普遍，但其中有许多也具有镜面和反演对称性．这样的晶体通常由 Z 形链和芳香环组成，它们有镜面与螺旋对称性．碳氢链和苯环就是例证．有机化合物中最常见的空间群是 $P2_1/c$(26%)，$P2_12_12_1$(13%)，$P2_1$(8%) 和 $C2/c$(7%)．

230 种空间群中包含着 11 种左右对映体对．对映体空间群可以用反常散射来辨别，不过这种实验很少进行．"Crystal Data"(No.1)列出了 219 类通用空间群结构分布的一览表．MacKay[5] 对其分布几率也作了审定．如果在表中 M_t 是至少出现 t 次的不同空间群的数目，我们会发现 $1/M_t$ 随 t 的变化几乎是线性的．尚未观察到的空间群数目与统计估计数一致，表明了缺少这些数目是偶然的，并不是它们由于物理原因本质上不可能存在．

§1.4 键长计算

晶体结构测定的结果发表于结晶学学报(*Acta Crystallographica*)与结晶学杂志(*Zeitschrift für Kristallographie*)上，偶尔也发表在其它杂志上，如美国矿物学家杂志(*American Mineralogist*)和金属杂志(*Journal of Metals*)．晶体结构测定的评论集发表在国际晶体学联合会和 Wyckoff 的丛书中，目前正在尽力使它跟上现期文献的步伐．

许多结构分析的论文没有完整地列出原子间距和键角的一览表，这是因为这些数据可以很容易地从原子坐标和晶格参数计算出来.要推导一个普遍的公式,可考虑一个三斜晶体单胞轴长(单位 Å)为 a, b, c, 轴间角为 α, β, γ(见图 1.3)．这里的问题是要找出位于 (x_1, y_1, z_1) 与 (x_2, y_2, z_2) 原子之间的原子间距．原子坐标表示为单胞常数的分数，因此是无量纲的量.从原点 0 到原子 1 和 2 的矢量用 $\mathbf{r}_1 = x_1\mathbf{a} + y_1\mathbf{b} + z_1\mathbf{c}$ 和 $\mathbf{r}_2 = x_2\mathbf{a} + y_2\mathbf{b} + z_2\mathbf{c}$ 表示．两个矢量之间的差

$$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = (x_1 - x_2)\mathbf{a} + (y_1 - y_2)\mathbf{b} + (z_1 - z_2)\mathbf{c}$$

指在原子之间，如图 1.3 所示．$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 的量值是原子间距 d_{12}(以 Å 为单位)

$$\begin{aligned} d_{12}^2 = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 \text{ 1)} &= (x_1 - x_2)^2 a^2 + (y_1 - y_2)^2 b^2 + (z_1 - z_2)^2 c^2 \\ &+ 2(x_1 - x_2)(y_1 - y_2) ab \cos\gamma \\ &+ 2(y_1 - y_2)(z_1 - z_2) bc \cos\alpha \\ &+ 2(z_1 - z_2)(x_1 - x_2) ca \cos\beta \end{aligned} \tag{1}$$

键角从余弦定律求得，如果 Θ 是原子 2 与原子 1 和 3 之间形成的键角，那么

$$\cos\Theta = \frac{d_{12}^2 + d_{32}^2 - d_{13}^2}{2 d_{12} d_{32}}$$

1) 原书中误为 $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^2$——译者注.

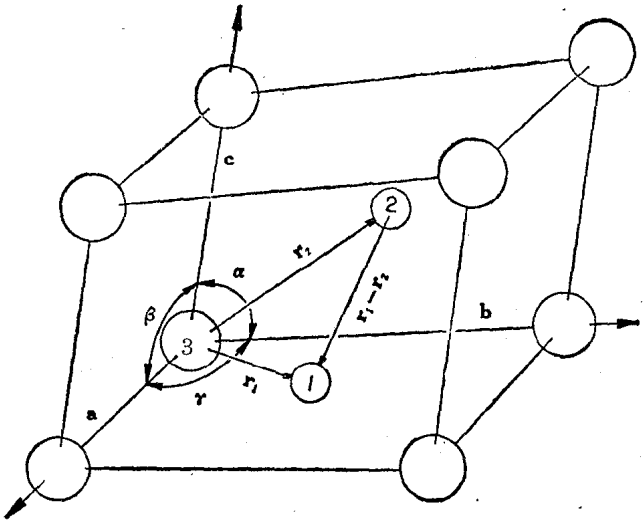


图 1.3　由从原点指向近邻晶胞原点的晶格矢量 a, b, c 所规定的一个三斜单胞. 晶胞中两个原子之间的距离由矢量 $\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$ 的量值表示

为了说明原子间距公式的应用,从结晶学数据测定了石英的 Si—O 间距. 石英为三方晶体, $a=b=4.913$Å, $c=5.403$Å, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$, 相邻的硅原子和氧原子分别位于 $(0.465, 0, 0)$ 和 $(0.415, 0.272, 0.120)$ 处. 从原子间距公式得

$$d^2_{\mathrm{Si-O}}=(0.465-0.415)^2(4.913)^2+(-0.272)^2(4.913)^2$$
$$+(-0.120)^2(5.403)^2+2(0.465-0.415)$$
$$\times(-0.272)(4.913)(4.913)(\cos 120°)+0+0$$

于是 $d_{\mathrm{Si-O}}=1.61$Å.

§1.5 密　　度

晶体密度与化学组成及晶体结构密切相关,其关系式为

$$\rho=\frac{MZ}{N_0V}$$

密度 ρ(g/cm^3) 由分子量 M, 每个单胞的分子数 Z, Avogadro

常数 N_0 和单位为 cm^3 的单胞体积来求得. 对于一个三斜晶体来说, V 为

$$abc(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{\frac{1}{2}}$$

这里 a, b, c 是单胞轴长, α, β, γ 是轴间角. 对称性更高的晶体, 其单胞体积很容易由三斜公式推得.

影响密度最重要的因素是分子量, 因为原子量比原子体积变化范围更大. 在二氟化物中, 密度随着阳离子原子量的增加而加大: BeF_2 1.99, MgF_2 3.14, CaF_2 3.18, SrF_2 4.24; BaF_2 4.89, PbF_2 8.24. MgF_2 和 CaF_2 的密度几乎相等, 因为氟化物的结构比金红石的排列更开放些.

通常, 具有密堆积氧排列的氧化物比没有这种排列的氧化物密度更大. 因此, 刚玉、尖晶石、金绿玉、橄榄石的密度处在 3.3—4.0 的范围, 比石英、绿柱石、长石的密度大得多, 后者的密度约为 $2.7g/cm^3$. 当采用浮选法来分离这些矿物时, 其密度差是很有用处的.

在多晶型物中, 高压相倾向于比低压相密度更大, 因为 P 很大时, PV 项在自由能中是重要的. Al_2SiO_5 的稳定高压相蓝晶石的密度为 3.63, 而红柱石的密度则只为 3.15. 基于同样理由, 低温多晶型物通常比高温多晶型物密度更大. T 很小时, 在自由能函数中, PV 项超过 TS 项. 例如, 石英 ($\rho=2.65$) 比其高温多晶型物方英石 ($\rho=2.32$) 密度大.

采用精密的密度测量可以推断晶体中填隙与空位的存在, 虽然效果很少优于 1%. 也有例外的情况, 象一些受到严重辐照损伤的晶体, 如蜕晶质的锆石, 其密度比良好结晶的锆石低 20%; 半金属如 TiO 具有大量的空位.

§1.6 物 理 性 能

外部环境的变化会使材料产生一种响应, 而物理性能正

表示出这种响应与施加外力之间的关系.性能可以分为平衡、稳态、滞后或不可逆的[6].

不可逆的性能定义为用专门的试验使材料不可逆地保持在永久改变的状态. 这种试验本质上是定性的，它提供一种数字的标度，以便按所要测定的材料性质对不同的材料进行分类. Moh 的硬度标度是刻痕试验，它将硬度划分为 0—10 个标度. 其它的硬度试验包括 Vickers 和 Brinnell 的试验，采用了非常不同的标度，包括有时在等级上的变化. 鉴于这些试验仅仅是相对的，而且不是基于坚实的理论基础，因此不应当把结果应用于与试验相差很远的情况. 例如，根据单轴应力下机械损伤试验结果做出的预测，与双轴或三轴应力下测得的损伤率可能很不一样. 这样的试验对于工程师来说通常是极为重要的，因此必须小心安排以测量出所需要的量值.

不可逆性能可以与晶体对称性联系起来，尽管对这些性能可能下不了准确的定义. 抗张强度取决于方向；摩擦、断裂时的伸长度、延性和失泽速率等也是如此. 有时可以找出诠释这些方位效应的原子机理.

平衡性能、稳态性能和滞后性能是与强度和广延参量(例如应力和应变，或温度和熵)有关的. 强度参量是使材料产生出响应的环境变化，这样的响应可由一个广延参量予以测定. 应力产生胁变，磁场引起磁化，电场梯度造成电流. 平衡性能则是由与其周围环境建立了热平衡的材料的可逆增量变化而推得. 机械应力以逐级增加的方式施加，使得物体在每一阶段建立平衡. 应力-胁变测量给出如图 1.4(a) 所示的曲线. 减少应力，又沿原曲线折回，证实了这个关系的可逆性. 与应力和胁变有关的弹性系数构成材料的平衡性能. 这种性能可以用张量和矩阵表述，并服从于热力学和对称性的某些限制.

稳态性能也可以写成张量，但热力学关系却较为复杂.

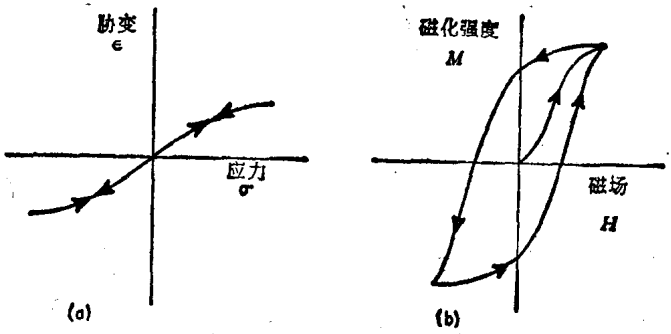


图 1.4 (a)平衡性能和(b)滞后性能下强度与广延参数之间的关系。稳态性能表现出象平衡性能下的可逆行为

大部分输运性能是在稳态条件下测量的：强度变量在物体中形成了梯度，有时还包括了某些流动的量。电势梯度引起电荷的流动。这里把电势梯度(电场)与电荷流动(电流)关联起来的稳态性能就是电阻率。参数梯度与流动的情况把稳态性能与平衡效应区别开来。这里系统不随时间变化，但并未与其周围环境建立平衡。

呈现滞后的系统使广延变量与强度变量之间不可能确定出唯一的函数关系。考虑铁磁材料中磁化强度 M 与磁场 H 之间的关系。从去磁态开始，缓慢地增大磁场，则磁化强度画出了初始的磁化曲线[图 1.4(b)]。到达某个任意值，磁场慢慢反向，但曲线不再重复，而是循着一条不同的途径，导致在零磁场时有剩余磁化强度。磁场在 $\pm H$ 之间循环，给出了滞后回线。这种行为是由亚稳的畴组态引起的。铁电和铁弹性晶体表现了类似于铁磁体的滞后回线。

§1.7 物理性能的对称性

测定物理性能的对称性效应时，有四种对称性需要加以考虑：(1)材料的对称性，(2)外力的对称性，(3)所发生的变化及位移的对称性，以及(4)联系位移与外力的物理性能的对称

性．这里使用了象力和位移这样一般意义的术语，用来包括电、磁和热的量以及力学的效应．

所有的材料——不论是否晶体——都呈现出某种类型的对称性．如前所述，单晶归属于32种晶类之一．铁磁、亚铁磁与反铁磁的晶体呈现出长程磁序．包含了时间反转算符的附加对称群就是用来描述磁结构的．

非晶材料、玻璃和液体具有球对称性，$\frac{\infty}{m}\infty$．液晶以及由左右对映体分子组成的液体对称性稍微低一些．陶瓷、金属、岩石与其它由取向杂乱的晶粒组成的多晶固体具有球对称性．在用排列好的微晶组成的扁平的或纤维状的材料中，所发现的效应遵守柱状对称性，$\frac{\infty}{m}m$．从一棵大树上锯下来的矩形木块具有正交对称性，因为纵向、切向和径向的性能是互不相同的．因此，木头象正交晶体一样，具有9个独立的弹性常数．

材料科学中重要的物理力有机械应力、电场，磁场和温度．拉伸应力具有圆柱对称性$\left(\frac{\infty}{m}m\right)$，而切向应力却具有正交对称性$(mmm)$．两者皆是有中心的，这是因为要求有作用力的平衡以防止平移或旋转运动．电场可以表示为带有极性圆柱对称性∞m的矢量．运动的电荷产生了磁场，因此电流回路可以用来作对称性的表示．磁场具有轴圆柱对称性，点群$\frac{\infty}{m}m'$．温度则是一种具有球对称性$\frac{\infty}{m}\infty$的标量．

多晶固体受热压时，它采取了压应力的圆柱对称性．有极性的压电陶瓷在电场存在的情况下，通过Curie温度被冷却，以改变其畴结构．产生的对称性为∞m，而∞次旋转轴平行于外加电场．磁场极性陶瓷对称性为$\frac{\infty}{m}m'$．当受到两

种力的作用时，陶瓷保留了两者共同的对称元素．一个电极性热压陶瓷当场与应力平行时，对称性为 ∞m；而当场与应力垂直时，对称性则为 $mm2$．

同样的原理适用于任何变化或位移的对称性．受外力作用的晶体只呈现那些对称元素，即对没有这样外力的晶体及没有晶体的外力是共同的对称元素．例如，沿着属于 $m3m$ 立方晶体的[111]方向施加拉伸应力时，胁变晶体的对称性是 $\bar{3}m$，即 $m3m\left(=\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}\right)$ 与绕[111]的圆柱对称性所共同的最高对称群．不论力的大小与它对材料的效应如何，这个原理都是正确的．位移可以是永久性的(塑性流动)、半永久性的(畴变化)或可逆的(弹性变化)．在后一种情况下，当力移开时，晶体返回到原来的晶类对称性，而当外力产生的是永久性变化时，外力除去后，晶体仍保留位移的对称性．

§1.8 张　量

材料的平衡和稳态性能可以用张量符号表述[7]．张量可根据从一个正交轴系统变换为另一个正交轴系统的情况来下定义．设 x_1, x_2, x_3 为旧的轴，x'_1, x'_2, x'_3 为新的轴．九个数的组 $a_{ij}(i, j=1, 2, 3)$ 表示新轴 x'_i 与旧轴 x_j 的轴间夹角的余弦．这些轴按照方程 $x'_i=a_{ij}x_j$ 变换，式中加和应自动地理解为下标的重复．

零阶张量不会因为从旧轴到新轴的变换而改变．标量性质(例如密度)就是零阶张量．一阶张量的变换定律与坐标变换相同．力、电场和其它矢量都是一阶张量．例如，电场的分量按 $E'_i=a_{ij}E_j$ 变换．二阶张量的变换定律与两个坐标乘积的变换定律相同．电极化率是二阶张量，其分量按 $\chi'_{ij}=a_{ik}a_{jl}\chi_{kl}$ 变换．表 1.3 给出另外一些重要的张量实例．n 阶张量有 n

个下标，按 n 个坐标的乘积变换.

表 1.3 若干重要张量性能的定义关系

广延量	张量	强度量
熵 S	零阶极性张量	温度 T
电极化 P_i	一阶极性张量	电场 E_i
磁化 M_i	一阶轴性张量	磁场 H_i
胁变 e_{ij}	二阶极性张量	应力 σ_{ij}

性能	定义关系	张量
电极化率 $\varkappa_{ij}$	$P_i=\varkappa_{ij}E_j$	二阶极性张量
磁化率 χ_{ij}	$M_i=\chi_{ij}H_j$	二阶极性张量
磁电效应 α_{ij}	$M_i=\alpha_{ij}E_j$	二阶轴性张量
磁弹性效应 Q_{ijk}	$M_i=Q_{ijk}\sigma_{jk}$	三阶轴性张量
压电效应 d_{ijk}	$P_i=d_{ijk}\sigma_{jk}$	三阶极性张量
弹性柔量 s_{ijkl}	$e_{ij}=s_{ijkl}\sigma_{kl}$	四阶极性张量

以上描述的张量是极性张量. 极性张量的变换定律不受手性的影响. 不管新轴和旧轴是否具有同样的手性，这种情况都是一样的. 对于轴性张量，手性的改变就在变换定律中引进负号. 磁场是一阶轴性张量，其分量按 $H_i'=\pm a_{ij}H_j$ 变换. 如果旧轴和新轴两种都是右手坐标系或两种都是左手坐标系，则采用正号. 如果是从右手系变为左手系，或从左手系变为右手系，那就要求负号.

用直接检查法很容易推导出性能系数之间的对称关系. 该法的原理是以点群的对称元素来变换参考轴，消去某些系数并建立其它系数间的关系.

热电系数 (p_i) 把电极化分量 (P_i) 及温度变化 (ΔT) 联系起来，它们的关系是

$$P_i=p_i\Delta T$$

利用直接检查法可以证明有对称中心的晶体是非热电性的，

即有对称中心的晶体 $p_i=0$. 作用于参考轴(x_1, x_2, x_3), 对称中心使 $x_1\to -x_1$, $x_2\to -x_2$, $x_3\to -x_3$. 张量分量依照相应的坐标乘积变换. 因此, p_1 的变换与 x_1 一样, 于是在反演之下 $p_1\to -p_1$. Neumann 原理认为, 物理性能包含晶体点群的对称. 这意味着在运用对称元素后性能不变. 因此, $p_1\to -p_1=p_1$. 只有当 $p_1=0$ 时, 这才可能. 应用同理消除其它两个热电系数 p_2 和 p_3, 这就导致有心晶体中热电效应的消失.

可以用黄铁矿的电导率(立方晶类 $m3$)阐明二阶张量. 电导率系数提供了电流密度分量 J_i 与电场分量 E_j 之间的线性关系

$$J_i=\sigma_{ij}E_j$$

$m3$ 晶类有垂直于 x_1, x_2, x_3 的镜面和沿着[111]及其它体对角线的三重轴. 绕[111]旋转 120°, 使 $x_1\to x_2$, $x_2\to x_3$, $x_3\to x_1$, 操作的结果使 $\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma_{33}$. 垂直于 x_1 的镜面变换 $x_1\to -x_1$, $x_2\to x_2$, $x_3\to x_3$, 使得 $\sigma_{12}\to -\sigma_{12}=\sigma_{12}=0$. 同理, $\sigma_{13}=\sigma_{31}=\sigma_{21}=0$. 垂直于 x_2 的镜面使 $\sigma_{23}=\sigma_{32}=0$. 这样, $J_1=\sigma_{11}E_1$, $J_2=\sigma_{11}E_2$, $J_3=\sigma_{11}E_3$. 因此, 黄铁矿的各个方向电导率相等.

考虑正交晶类 222 的压电效应作为三阶张量的例子. 在正压电效应中, 压电系数(d_{ijk})与电极化分量(P_i)和应力张量(σ_{jk})有如下的关系: $P_i=d_{ijk}\sigma_{jk}$. 直接检查法提供了一个消去系数的方便方法. 张量系数象相应坐标的乘积一样变换, 因此在群的对称算符作用下, d_{ijk} 的表现和 $x_ix_jx_k$ 一样. 点群 222 含有平行于 x_1, x_2 和 x_3 的二重轴. 平行于 x_1 的二重算符将坐标变换为 $x_1\to x_1$, $x_2\to -x_2$, $x_3\to -x_3$, 或简言之, $1\to 1$, $2\to -2$, $3\to -3$. 压电系数变换如下:
$d_{111}\to d_{111}$, $d_{112}\to -d_{112}$, $d_{113}\to -d_{113}$, $d_{121}\to -d_{121}$, $d_{122}\to d_{122}$ 等. 变换为自身的系数, 如 d_{111} 和 d_{122} 不受对称算符的影响,

表 1.4 32 个晶类的张量性能[37]

（零意味着没有效应．其它数字表明非零系数的数目．括号中给出独立的非零系数的数目．三阶和四阶张量引用缩写的二下标矩阵符号）

晶类	张量阶数				例子
	1	2	3	4	
1(即C_1)	3(3)	9(6)	18(18)	36(21)	高岭土 $Al_2Si_2O_5(OH)$
$\bar{1}$(即C_i)	0	9(6)	0	36(21)	硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
2(即C_2)	1(1)	5(4)	8(8)	20(13)	蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$
m(即C_s)	2(2)	5(4)	10(10)	20(13)	亚硝酸钾 KNO_2
$2/m$(即C_{2h})	0	5(4)	0	20(13)	正长石 $KAlSi_3O_8$
222(即D_2)	0	3(3)	3(3)	12(9)	碘酸 HIO_3
$mm2$(即C_{2v})	1(1)	3(3)	5(5)	12(9)	亚硝酸钠 $NaNO_3$
mmm(即D_{2h})	0	3(3)	0	12(9)	镁橄榄石 Mg_2SiO_4
3(即C_3)	1(1)	3(2)	13(6)	24(7)	碲酸镍 Ni_3TeO_6
$\bar{3}$(即C_{3i})	0	3(2)	0	24(7)	钛铁矿 $FeTiO_3$
32(即D_3)	0	3(2)	5(2)	18(6)	低温石英 SiO_2
$3m$(即C_{3v})	1(1)	3(2)	8(4)	18(6)	铌酸锂 $LiNbO_3$
$\bar{3}m$(即D_{3d})	0	3(2)	0	18(6)	刚玉 Al_2O_3
4(即C_4)	1(1)	3(2)	7(4)	16(7)	碘代琥珀酸亚胺 $C_4H_4INO_2$
$\bar{4}$(即S_4)	0	3(2)	7(4)	16(7)	磷酸硼 BPO_4
$4/m$(即C_{4h})	0	3(2)	0	16(7)	白钨矿 $CaWO_4$
422(即D_4)	0	3(2)	2(1)	12(6)	硫酸镍 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$
$4mm$(即C_{4v})	1(1)	3(2)	5(3)	12(6)	钛酸钡 $BaTiO_3$
$\bar{4}2m$(即D_{2d})	0	3(2)	3(2)	12(6)	磷酸二氢钾 KH_2PO_4
$4/mmm$(即D_{4h})	0	3(2)	0	12(6)	金红石 TiO_2
6(即C_6)	1(1)	3(2)	7(4)	12(5)	霞石 $NaAlSiO_4$
$\bar{6}$(即C_{3h})	0	3(2)	6(2)	12(5)	锗酸铅 $Pb_5Ge_3O_{11}$
$6/m$(即C_{6h})	0	3(2)	0	12(5)	磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3F$
622(即D_6)	0	3(2)	2(1)	12(5)	高温石英 SiO_2
$6mm$(即C_{6v})	1(1)	3(2)	5(3)	12(5)	红锌矿 ZnO
$\bar{6}m2$(即D_{3h})	0	3(2)	3(1)	12(5)	蓝锥矿 $BaTiSi_3O_9$
$6/mmm$(即D_{6h})	0	3(2)	0	12(5)	绿柱石 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
23(即T)	0	3(1)	3(1)	12(3)	氯酸钠 $NaClO_3$
$m\bar{3}$(即T_h)	0	3(1)	0	12(3)	黄铁矿 FeS_2
432(即O)	0	3(1)	0	12(3)	锰 β-Mn
$\bar{4}3m$(即T_d)	0	3(1)	3(1)	12(3)	闪锌矿 ZnS
$m\bar{3}m$(即O_h)	0	3(1)	0	12(3)	岩盐 $NaCl$

但其它一些系数由于变为负号而消去了. 如果 $d_{ijk}=-d_{ijk}$, 则 $d_{ijk}=0$. 沿着 x_1 的二重轴消去了 d_{222}, d_{333} 以及所有在下标中有奇数个 2 和偶数个 3, 或反之, 奇数个 3 和偶数个 2 的系数. 沿着 x_2 或 x_3 的二重轴消去了具有重复指标的剩余项, 这样, 非零系数仅仅是 $d_{123}=d_{132}$, $d_{231}=a_{213}$, $d_{312}=d_{321}$. 因此, 泻盐和其它属于 222 晶体的压电效应可表征为三个独立的系数 d_{123}, d_{231} 和 d_{312}.

人们常常利用缩写的矩阵记号来描述三阶或三阶以上的张量性能. 采用这种记号, 张应力分量 σ_{11}, σ_{22} 和 σ_{33} 分别缩写为 σ_1, σ_2 和 σ_3. 在三个主轴周围的切应力 (σ_{23}, σ_{31}, σ_{12}) 被简略为 σ_4, σ_5 和 σ_6. 对于晶类 222, 沿着 x_1 的压电极化由下式 $P_1=d_{132}\sigma_{32}+d_{123}\sigma_{23}=2d_{123}\sigma_{23}$ 给出. 在矩阵记号中就是 $P_1=d_{14}\sigma_4$, 这样, $d_{14}=2d_{123}$. 与此类似, $d_{25}=2d_{231}$, $d_{36}=2d_{312}$. 在这个晶类中, 其它压电系数均为零.

张量性能独立系数的数目随着阶数迅速地增加. 对一个属于三斜点群 1 的晶体, 一阶张量性能需要三个系数来说明. 对称的二阶张量需要六个, 三阶张量需要九个, 对称的四阶张量需要 21 个. 晶体学对称性减少了独立系数的数目, 这与 Neumann 原理是一致的. 该原理认为, 晶体的任何物理性能的对称元素必定包括晶体点群的对称元素. 表 1.4 中列出了各种极性张量的非零系数和独立系数的数目.

§1.9 磁对称性

物理量的几何表示在确定对称效应中是十分有用的. 在描述磁结构时, 原子磁矩常常被直观为箭头. 这样做会使人误解, 因为箭头是极性矢量而不是轴矢量. 磁化产生于运动的电荷, 因此电流回路是一种更能说明问题的符号. 不过, 保留表示磁化方向的箭头作为对电流回路取向的直观性辅助符

号却是有好处的.

图 1.5 示出了不同对称操作下电流回路的变换. 不论取向如何,反演中心[图1.5(a)]仍使磁矩不变. 旋转轴和镜面以远为复杂的方式与轴矢量相互作用. 二重轴使垂直于轴方向的原子磁矩反转,但对平行分量却没有影响[图1.5(b)]. 对于镜面对称性,情形正好相反[图1.5(c)],垂直于镜面的磁矩用反映操作反转,而平行的分量却不受影响. 研究这个问题时,方位的重点在于电流回路,而不在于磁化矢量. 对称元素作用于回路上,将它移到新的位置,有时还改变了电流的方向. 磁化矢量服从后者,而且按照右手定则由电流方向确定. 右手指平行于电流,大拇指示出了磁化方向.

非空间操作的时间反转是用于描述磁结构的[9]. 逆转时间使电流方向反转,而电流又使磁化方向反转. 考虑两个全同的磁原子,它们的位置由一根二重旋转轴联系. 与两个原

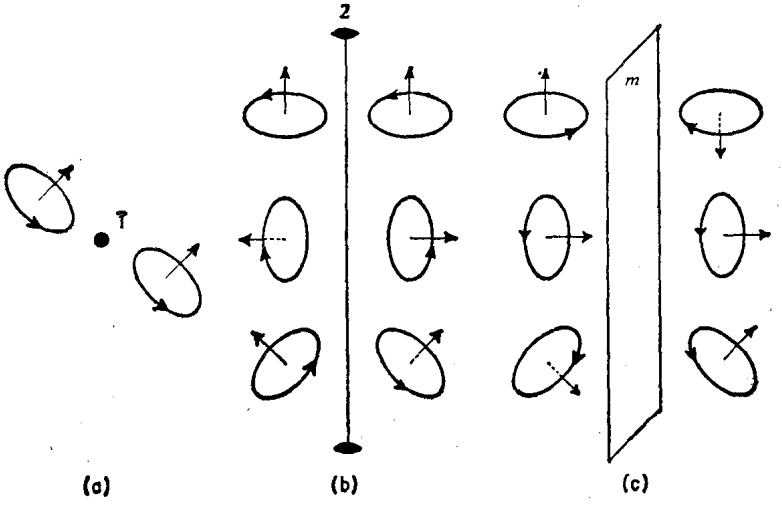


图 1.5 在(a)反演、(b)旋转和(c)反映操作下轴矢量的变换

子相关的磁矩也可能遵守旋转操作，或者也可能不遵守，这取决于磁矩的方向．如果两个原子的自旋平行于二重轴[见图1.6(a)]，则二重轴保持不变；如果与二重轴共线，且彼此反平行[见图1.6(b)]，二重轴接近于保持不变．在这种情况下，反转自旋仍保持对称元素．自旋反转可由时间反转来完成，使得图1.6(b)中的两个磁矩可由伴有时间反转的二重轴(设此轴为2′)相联系．自旋用不着平行或反平行于对称轴来保持2或2′轴的对称算符．示于图1.6(c)和图1.6(d)的自旋组态同样具有二重轴．

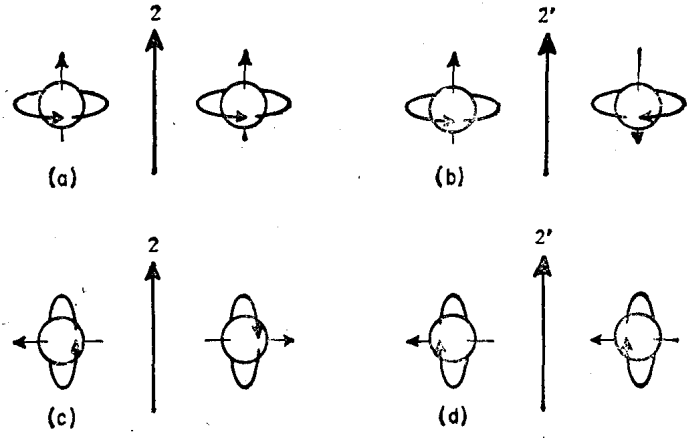


图1.6　自旋组态(a)和(c)具有二重对称性，而在(b)和(d)中旋转对称性是伴随着时间反转

磁性能受磁点群的支配，正如非磁性质服从于Neumann定律与晶体学点对称性那样．引入时间反转算符使晶类的数目增加，增添了90个附加的磁点群．例如，我们推导了与晶体学点群 mmm（全记号 $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$）关联的磁点群．这是一个正交晶类，其镜面垂直于三根正交轴．点群 mmm 还包含反

演中心和三根垂直于反射面的二重轴．属于 mmm 的普通非磁晶体也包含时间反转对称性，尽管这一点很少有人讨论到．两个由镜面 m 相关的原子也同样由 m'（反射加上时间反转）联系起来．反转时间使自旋方向反转，但由于在非磁晶体中，自旋向上与自旋向下的电子密度是恒等的，所以 m 和 m' 都是对称算符．这一点对于具有长程磁序的材料却不成立．此时可能服从一个对称算符，但不是两个．

为了找出与 mmm 关联的磁点群，我们寻找了指数 2 的子群．三个镜面都可以是没有时间反转平面 m' 的普通反射面．这个群的符号是 mmm，与晶体学点群一样．用 m' 代替一个或更多的镜面可推导出不同的磁点群．在 $m'm'm'$ 群中，三个反射算符都伴有时间反转，而 $m'mm$ 只有一个时间反转，$m'm'm$ 有两个．其它取向（$mm'm$，$mm'm'$ 等）是可能的，但没有产生新的群．这样，就有四种与晶体学点群 mmm 相关的磁群（mmm，$m'mm$，$m'm'm$ 和 $m'm'm'$）．Birss[9]曾列出一份完整的磁点群表．

磁结构一般用中子衍射测定．自由中子有磁矩，它与晶体中原子的磁矩相互作用．晶体中的磁矩倘若是有序的，入射中子就以确定的角度散射，分析其强度就能测定出磁结构．

磷锰锂矿的有序自旋排列（见图 1.7）就是一种典型的情况．磷锰锂矿（$LiMnPO_4$）在 35 K 以上呈顺磁性，而低于相变温度则呈反铁磁性．该结构是橄榄石衍生物，单胞中有四个锰原子．其它原子对描述磁结构不用考虑，因为未成对的自旋只与锰的 $3d$ 态有关．磷锰锂矿属于晶体学点群 $Pnma$．原子的位置服从这些对称元素，但自旋则并非如此．时间反转算符与所有三个面有关，构成磁空间群 $Pn'm'a'$ 和磁点群 $m'm'm'$．$LiFePO_4$ 和 $LiNiPO_4$ 两种盐在晶体学上是同构的，但在磁性上却是不同构的．$LiFePO_4$ 的相对自旋排列与

$LiMnPO_4$ 相同，但自旋方向是 b，而不是 c. 这使磁空间群变为 $Pnma'$，磁点群变为 mmm'. 在 $LiNiPO_4$ 中，自旋与 c 共线，磁空间群为 $Pnm'a$，磁点群为 $mm'm$. 这三种化合物全都是磁电性的.

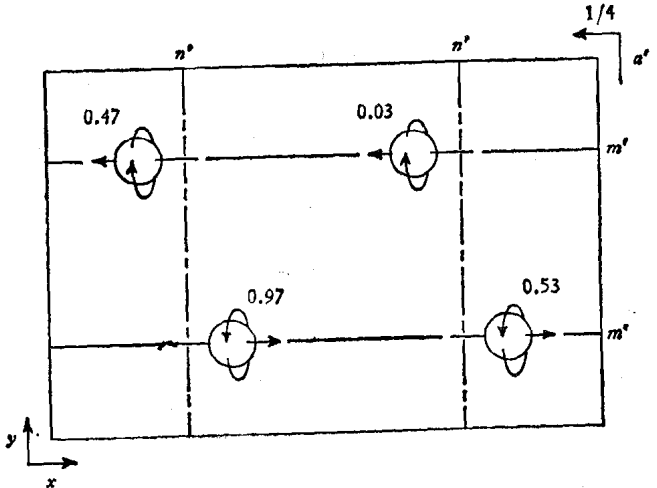


图 1.7 反铁磁性的磷锰锂矿($LiMnPO_4$)的自旋排列. 图中只示出磁性锰离子. 晶胞高度以分数坐标示出，同时标明对称元素的位置

参 考 文 献

[1] Christodoulou, D., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **17**, 139 (1972).

[2] Buerger, M. J., "Elementary Crystallography", New York, John Wiley and Sons, 1956.

[3] "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. I, Symmetry Groups, Birmingham, Kynoch Press, 1952.

[4] Nowacki, W., "Crystal Data, Systematic Tables", American Crystallographic Association Monograph, No. 6, 1967.

[5] MacKay, A. L., *Acta Cryst.*, **22**, 329 (1967).

[6] Koerber, G. G., "Properties of Solids", Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, Inc., 1962.

[7] Nye, J. F., "Physical Properties of Crystals", London, Oxford

University Press, 1957.

[8] Newnham, R. E., Roy, R., in: Hannay, N.B. (Ed.), "Treatise on Solid State Chemistry", Vol, 1, New, York, Plenum Press, 1973.

[9] Birss, R.R., "Symmetry and Magnetism", Amsterdam, North Holland Publishing Co., 1964.

第二章　材料中的电子输运

电导系数 σ_{ij} 构成了联系电流密度分量 J_i 与电场 E_j 的二级张量 $J_i=\sigma_{ij}E_j$. 立方晶体与非晶形固体在所有的方向上电导率相同，因此 σ 是一种标量性能. 四方、六方和三方晶体有两个独立系数，即沿着平行及垂直于主要对称方向(c 轴)所测量的系数. 对称性较低的晶体要求三个系数.

具有离子键、共价键或者离子键-共价键混合的材料通常是绝缘体或半导体. 最有用的半导体包括硅、锗和砷化镓，都是以共价键为主的. 从实用观点出发，材料可按电导率分为金属($\sim10^6$ 至 $10^8\Omega^{-1}m^{-1}$)、半导体($\sim10^5$ 至 $10^{-7}\Omega^{-1}m^{-1}$)和绝缘体($\sim10^{-8}$ 至 $10^{-20}\Omega^{-1}m^{-1}$). 其它的一些物理性能很少包括这样宽的范围. 如果把超导体算进这一范围甚至会更宽. 金属与非金属之间另一个重要的不同点在于，金属的电导率随温度的升高而减小，而半导体和绝缘体的电导率却随着温度的升高而增大. 固体的能带理论为电导率值与温度之间的这一依赖关系提供了解释.

§2.1　原子轨道、分子轨道和能带

固体的能带可以由分立原子的原子能级推得. 用这一模型可以诠释碱金属和碱土金属的高电导率，正象可以诠释离子盐和惰性气体晶体的绝缘体特征一样. 但是，对于固态 H_2 和其它分子晶体，就需要分子轨道理论. 原子轨道处理无法预见金刚石与石墨之间电导率的极大差异.

金属的特征是存在着部分填满的电子带. 在这种条件

下，电场使电子升至未满填态，这样的态有利于电子在反平行于场的方向上运动．大量的传导电子与有用能态造成了金属的高电导率．绝缘体具有满的价带和空的导带．而在半导体中，满带和空带是由比较小的带隙隔开．热激发使电子越过带隙，而在价带上留下空态．电子和空穴两者对电导都有贡献．

原子轨道的线性组合(LCAO)为描述固体的电子结构提供了一个有用的起点．晶体中的电子波函数可以看成是原子格位处诸原子波函数的叠加．基本想法就是要找出由原子轨道线性组合构成的分子轨道，从而使能量最小．

双原子分子的波函数 Ψ 为

$$\Psi = K_1\psi_1 + K_2\psi_2$$

式中 ψ_1 和 ψ_2 是原子波函数，K_1 和 K_2 是能量 E 为最小时所确定的系数．对于真实的波函数，能量为

$$\frac{\int \Psi H \Psi dV}{\int \Psi^2 dV} = \frac{\int (K_1\psi_1 + K_2\psi_2) H (K_1\psi_1 + K_2\psi_2) dV}{\int (K_1\psi_1 + K_2\psi_2)^2 dV}$$

$$= [K_1^2 \int \psi_1 H \psi_1 dV + K_1K_2 \int \psi_1 H \psi_2 dV + K_2K_1 \int \psi_2 H \psi_1 dV + K_2^2 \int \psi_2 H \psi_2 dV] / [K_1^2 \int \psi_1^2 dV + 2K_1K_2 \int \psi_1\psi_2 dV + K_2^2 \int \psi_2^2 dV]$$

显然，$\int \psi_1 H \psi_2 dV = \int \psi_2 H \psi_1 dV$，因为无论哪个原子是第 1 个，结果都是一样．第 2 个原子的计算也同样复杂．为了方便运算起见，该式可简写成

$$H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j dV$$

和

$$S_{ij}=\int\psi_i\psi_j dV$$

能量方程变为

$$E=\frac{K_1^2H_{11}+2K_1K_2H_{12}+K_2^2H_{22}}{K_1^2S_{11}+2K_1K_2S_{12}+K_2^2S_{22}}$$

如果原子波函数 ψ_1 和 ψ_2 是归一化的，则 $S_{11}=S_{22}=1$. 为了使 E 最小，定 $\partial E/\partial K_1=0$，得到如下的关系式：

$$K_1(H_{11}-ES_{11})+K_2(H_{12}-ES_{12})=0 \qquad (2.1)$$

若确定 $\partial E/\partial K_2=0$，可得

$$K_1(H_{12}-ES_{12})+K_2(H_{22}-ES_{22})=0 \qquad (2.2)$$

久期方程(2.1)和(2.2)一般写成如下的行列式：

$$\begin{vmatrix}(H_{11}-ES_{11}) & (H_{12}-ES_{12})\\ (H_{12}-ES_{12}) & (H_{22}-ES_{22})\end{vmatrix}=0$$

其步骤是对一个给定的分子构型求积分 H_{ij} 和 S_{ij} 的值后，解行列式求能量 E. 对其它可能的构型重复以上计算，对比所得的这些能量以便找到最稳定的形式. 在久期方程中代入能量 E，解 K_1/K_2，然后归一化，就求得了分子轨道的波函数.

为了阐明这个方法是怎么进行的，试考虑三原子分子 H_3. 它的两种可能构型为线型 H—H—H 分子和等边三角形分子(见图2.1). 我们计算并对比了两种构型的能量. 对于三原子分子，分子轨道的波函数为

$$\psi=K_1\psi_1+K_2\psi_2+K_3\psi_3$$

推导久期行列式为

$$\begin{vmatrix}(H_{11}-ES_{11}) & (H_{12}-ES_{12}) & (H_{13}-ES_{13})\\ (H_{12}-ES_{12}) & (H_{22}-ES_{22}) & (H_{23}-ES_{23})\\ (H_{13}-ES_{13}) & (H_{23}-ES_{23}) & (H_{33}-ES_{33})\end{vmatrix}=0$$

求算 Coulomb 积分(H_{ii})，共振积分(H_{ij})和重叠积分(S_{ij})的方法请看参考文献. 文献中列表示出了有机分子中通常出现

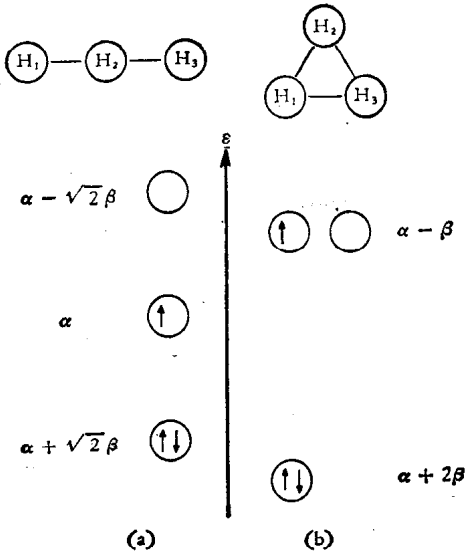


图 2.1 H_3 分子的两种可能构型的原子轨道线性组合能级图. 如文中所阐明的, α 是 Coulomb 积分, β 是共振积分. 预计 H_3^+ 的三角形构型要比线型构型更为稳定. 不过, 也提出了 H_3^- 的反向次序. 对于中性 H_3 分子, 三角形构型和线型构型具有几乎相等的能量

的原子轨道的数值[1].

对于线型三原子氢[见图 2.1(a)], Coulomb 积分 $H_{11}\cong H_{22}\cong H_{33}=\alpha$, 负数表示氢核子场中氢 1s 电子的能量. 共振积分 $H_{12}=\beta$ 也是负的, 表示在原子 1 和 2 的场中电子移动的能量. 由于对称性, H_{23} 也等于 β. 余下的共振积分 H_{13} 很小, 可略而不计, 因为原子 1 和 3 相隔很远. 关于重叠积分, 我们简单地假定原子是远隔的而作简化, 于是 $S_{12}=S_{13}=S_{23}=0$. 归一化波函数给出 $S_{11}=S_{22}=S_{33}=1$. 代入久期行列式求解能量, 得出三个根 $E=\alpha$, $\alpha\pm\sqrt{2}\beta$. 每个分子轨道可以由两个自旋相反的电子来占据. 因此, 基态的电子能量

(见图 2.1) 为 $(\alpha+\sqrt{2}\beta)+(\alpha+\sqrt{2}\beta)+\alpha=3\alpha+2\sqrt{2}\beta$.

对于三角形 H_3 重复这样的计算，唯一主要的变化是，所有的氢原子现在是近邻了．这意味着，$H_{12}=H_{13}=H_{23}=\beta$. 假定其余的系数保持不变，久期行列式给出能量为 $\alpha+2\beta$, $\alpha-\beta$, $\alpha-\beta$. 对于三个电子，基态能量为 $(\alpha+2\beta)+(\alpha+2\beta)+(\alpha-\beta)=3\alpha+3\beta$，这比线型的构型稍稳定些．应当注意，对于 H_3^+ 来说，三角形构型较为稳定，但对于 H_3^- 却不然．

对于含有 N 个原子的晶体，每一个原子轨道展开一个 $2N$ 紧密间隔能级的带．带宽取决于原子波函数之间的重叠．紧密束缚的内层轨道使能带较窄，而由价轨道组成的带却比较宽．电子迁移率随着带宽增大而增加．

图 2.2 示出氦、锂和铍的能带结构．氦原子有两个通常填满 1s 壳层的电子．而 1s 能级远在 2s 之下，因而在固态氦中，能带间没有重叠，1s 价带是完全满填的，2s 导带则是空的．因此，氦是一种极好的绝缘体．锂比氦多了一个电子，多出的电子进入 2s 带，使 2s 带半满，因此锂是金属．铍也是金属，因为 2s 与 2p 轨道之间重叠．带的加宽足够克服 2s 和 2p 能级的微小间隔．其它碱金属和碱土金属的行为类似于锂和铍．离子晶体的电子结构也可以由原子轨道推引．岩盐由 Na^+ 和 Cl^- 离子组成，它具有由 Cl 的 3p 能级所组成的满填

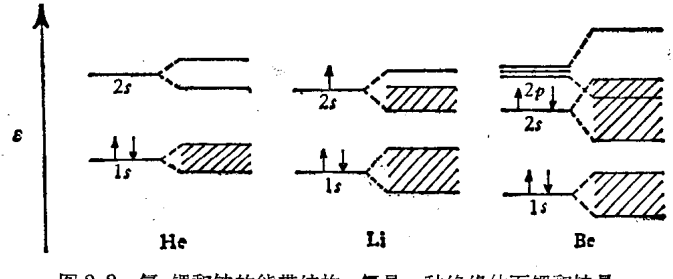


图 2.2 氦、锂和铍的能带结构．氦是一种绝缘体而锂和铍是金属，其导带部分满填

价带．钠离子的空 3s 态合并以形成导带．象大部分的离子盐一样，NaCl 是透明的，表示其带隙超过几个电子伏．

原子轨道近似会导致分子晶体的错误结论．氢只有一个电子，因此固态氢中 1s 带仅仅是半填满．结晶态氢是一种绝缘体，但按照以上这种描述，它本应当是一种良好的导体．分子轨道提供了一种更准确的描述，因为固态氢包含由弱的 van der Waals 力结合在一起的 H_2 分子．对于 N 个氢分子（$2N$ 个原子）的晶体，有 N 个成键轨道，每个分子一个．N 个轨道组合，在晶体中组成 N 级 $\sigma(1s)$ 带．与此类似，反键轨道形成一个 N 级 $\sigma^*(1s)$ 带．由于分子间相互作用相当弱，两个带都比较狭窄．因此，带间没有重叠（见图 2.3），而固态氢就是一种绝缘体了．

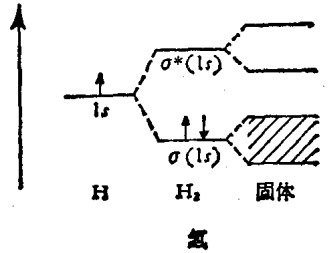


图 2.3　氢的分子轨道能带结构．固态氢是一种包含 H_2 分子的绝缘体

自然界中发现的碳有两种晶型．金刚石的电阻率非常高，而石墨却是各向异性的半金属．在平行于石墨层的方向上，石墨的电导率最大．

金刚石中每个碳原子与另外四个碳原子成键，成四面体方式排列．2s 和 2p 电子组合形成 sp^3 杂化轨道．对于每个 CO_4 四面体基团来说，有四个 sp^3 轨道与中心碳原子有关，中心碳原子与每一个近邻原子成键，共形成四个电子对键（σ 键）．来自中心碳原子的四个电子与来自每个近邻碳原子的一个电子正好足够填满 σ 轨道．四个 σ^* 反键轨道是空的．金刚石中 σ 和 σ^* 轨道形成价带和导带，两个带之间隔开一个较大的禁带宽度．因此，金刚石是一种绝缘体，如图 2.4 所示．

石墨中却出现另一种不同类型的成键．石墨层上的每一

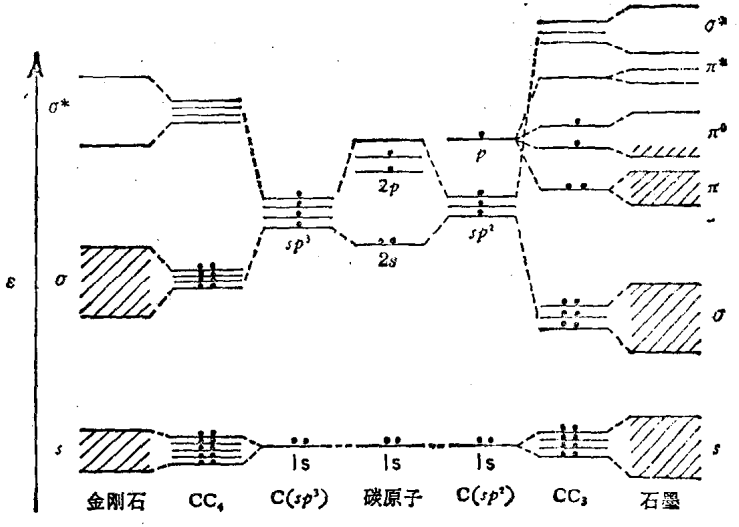


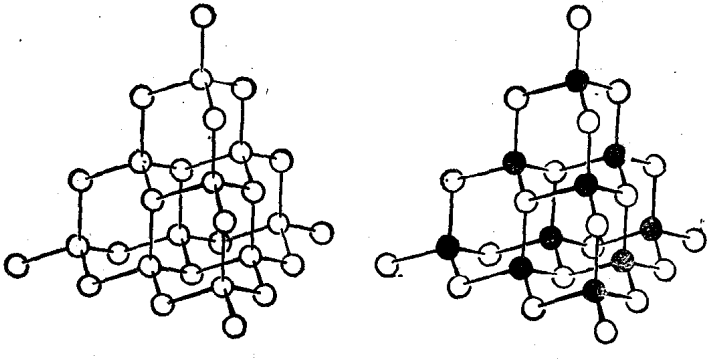
图 2.4 金刚石和石墨的能级图表明如何从原子轨道和分子轨道推算出能带. 金刚石的导带与价带之间有一个较宽的禁带宽度，而石墨则是一种良好的导体，因为导带是部分填满的

个碳原子以 sp^2 杂化轨道和 p_z 轨道与三个近邻原子成键. 每一个 CC_3 结构单元包含三个 $\sigma(sp^2)$ 成键轨道、三个 σ^* 轨道以及四个 π 轨道(一个 π 成键轨道，一个 π^* 反键轨道和两个简并的 π° 非键轨道). 组成这样一个基团的十个电子填满 σ 和 π 轨道并填满 π° 轨道的一半. 于是在石墨中就有了部分填满带，为它的金属特征提供了解释. 在同一平面还有更多的原子轨道，因为原子间距离较短而存在着重叠. 这样，带加宽了，而平行于石墨层的导电性的迁移率也增大了[2].

§2.2 电子学材料

电子输运在半导体和其它电子材料中十分重要. 固态电子学是以经典的半导体元素硅和锗为中心的. 这两种元素都

以金刚石结构结晶(见图 2.5). 每个原子与四个最近邻原子组成电子对共价键. 鉴于硅和锗的重要性及其不平常的化学特性,已经能够制备杂质含量低于 10^{-7} 的硅和锗, 而对其它合成材料目前还达不到这么一种纯度. 与纯度相对应的是晶体的完整性很高,生长大的无位错单晶也有了实际的可能.广泛的实验与理论研究使这一领域达到了前所未有的局面, 即基础理论研究超过了工艺学的研究. 对能带、有效质量、电子与杂质及声子相互作用的详尽了解导致能够远在工艺技术发展之前就能预言许多半导体器件(包括场效应晶体管). 自从 1948 年发现晶体管以来, 材料工艺学始终是器件发展步伐缓慢的原因. 区域提纯、表面制备、平面扩散方法、外延和蒸发技术上的突破是一些重大的进展, 导致了今天如此引人注目的集成电路的发展.



金刚石　　闪锌矿

图 2.5　在金刚石结构中每一个碳原子与邻近四个碳原子以四面体方式成键. 闪锌矿结构是由锌原子和硫原子分别替代金刚石中的碳原子而得. 大部分商品化的重要半导体与金刚石或闪锌矿是同晶型的

以往二十年来,尽管存在着这么棘手的材料问题,半导体化合物已经引起了人们莫大的兴趣. 半导体化合物一般是由围绕周期表中第 IV 族对称位置的元素组成的. GaAs(III—

V)，ZnS(II—VI)，SiC(IV—IV)是有代表性的一类材料，它们已在比硅和锗速度更高、功率更大、频率更高、温度更高的条件下获得了应用．砷化镓变容二极管与振荡器在微波范围工作良好，是车载雷达所必需的雷达工艺的革新之一．窄带隙半导体(如锑化铟)已用于 Hall 效应器件并作为红外探测器．用碳化硅制成的电发光二极管与 α 数字器件在苏联已大量生产．但是与硅、锗比较起来，半导体化合物对固态电子学影响较小．除了材料的一般性问题如纯度、晶体完整性以外，它还必须克服同样困难的化学计量比问题．

下一个十年的发展工作将集中在混合及单块的多种集成电路技术上，通过改进目前的工艺水平，在一平方毫米的每小片面积上组装 10^4 个组件的产品目标是可以超越的．不论经典的 p-n 结与金属氧化物半导体(MOS)器件都将在电子世界的两大部门(即娱乐和电子计算机)方面获得应用．

在可预见的将来只有硅能用于集成电路．硅比锗好，因为氧化锗在稳定性和绝缘性能方面比不上氧化硅．

在未来几年控制高水平电功率的半导体器件也会增长．固体振荡器目前正在汽车中得到应用．不论是在发动机或是功率传送方面，半导体器件用于开关极高功率的情形日益增多，也要求目前工艺的完善．硅将继续是主要的半导体材料，虽然对功率控制来说，碳化硅可能更合适．

§2.3 半 导 体

预言新的半导体化合物及其性能十分引人入胜，因为它们在电子工业中非常重要．以下这些问题特别需要加以回答：从已知的化学组成与结构是否有可能预言这一材料是不是半导体？第二，半导体的一些重要性质(如带隙和迁移率)又是如何取决于晶体化学呢？

1948年晶体管的发明开始了对类似于硅和锗的化合物的探索. 1952年出现了III—V族化合物,如砷化镓,随后又出现了一系列其它化合物. 物理学家倾向于强调在诠释半导体性能上能带理论计算的重要性,但这种计算十分繁复,而且不可能用这种方法来普查大量的材料. 需要一些更简单的关系式,象Mooser和Pearson[8]所提出的半导体键的概念. 锗和硅由共价键的连续网络组成,共价键中共用的电子造成了满填价电子亚壳层. 在半导体化合物中,阳离子很少相互接触,因此只是阴离子需要获得满填壳层. 阳离子与部分满填壳层之间形成的任何键一定是定域的,不会扩展到整个晶体.

由此看来,半导体与金属之间的差别与价壳层的充满有关;而绝缘体与半导体之间的差别则没有明确的界限,因为绝缘体就是一种宽带隙的半导体. 高温下,绝缘体变成了半导体,这时价带中的电子获得了足够的热能以升高到导带的空位上. 离子化合物和分子固体是两种最重要类型的绝缘体.

Mooser和Pearson曾给出一个公式,可用来预测半导体. 半导体化合物满足以下的关系式:

$$\frac{n_e}{n_a}+N_a-N_c=8 \tag{2.3}$$

式中n_e是每个化学式单位的价电子数,n_a是每个化学式单位的阴离子数,N_a是每个阴离子的阴离子-阴离子键的平均数,N_c是由各阳离子形成的阳离子-阳离子键的平均数. n_e和n_a由化学组成获得,N_c和N_a则从结构测定. 表2.1列出其若干实例.

表2.1中所列的有些例子须作进一步说明. 元素锗、砷和硒显示出8-N规则与Mooser-Pearson关系式之间的相似性. 8-N规则用于预期由周期表第N族元素所形成的价键数目. 例如,第VI族中的元素硒形成$8-6=2$价键,如同在

表 2.1 满足 Mooser-Pearson 关系式的有代表性半导体

化 合 物	n_e	n_a	N_a	N_c	$\frac{n_e}{n_a}+N_a-N_c$
Ge	4	1	4	0	8
As	5	1	3	0	8
Se	6	1	2	0	8
SiC	8	2	4	0	8
GaAs	8	1	0	0	8
CdTe	8	1	0	0	8
$AgInTe_2$	16	2	0	0	8
PbS	8	1	0	0	8
Mg_2Sn	8	1	0	0	8
LiMgSb	8	1	0	0	8
Li_3Bi	8	1	0	0	8
Mg_3Sb_2	16	2	0	0	8
Bi_2Te_3	24	3	0	0	8
Fe_2O_3	24	3	0	0	8
$BaTiO_3$	24	3	0	0	8
FeS_2	14	2	1	0	8
CdSb	7	1	1	0	8
GaTe	9	1	0	1	8

环状与螺旋状两者中所观察到的一样. 按照 Mooser-Pearson 关系,硒是一种半导体,因为它与两个近邻原子形成电子对键. 在此情形下,每个原子都得到一个填满壳层,每个电子均参与成键. 而在那些并非所有价电子均参与成键的化合物中则出现高的电导率(金属行为).

在 GaTe, FeS_2 和 CdSb(见表 2.1)中, 阳离子-阳离子键和阴离子-阴离子键显然十分重要. 碲化镓形成层状结构,每个镓原子有一个短的 Ga-Ga 键. 镓通常以三个价电子贡献给阴离子, 但有一个电子加入了与另一个阳离子形成电子对键,留下两个电子给每个碲原子. 这样,阴离子电子壳层由八

个电子填满，于是碲化镓是一种半导体．在 FeS_2 和 CdSb 中存在阴离子-阴离子键．锑化镉具有异常畸变的金刚石排列，其中锑原子与三个镉原子和一个锑原子配位，全都接近 2.8 Å．根据这一结构可以有理由推定形成了一个 Sb—Sb 键，允许阴离子满足自己的价键要求．黄铁矿是阴离子-阴离子键的一个较好例子．FeS_2 结构包含 Fe^{2+} 离子和 S_2^{2-} 基团．

从已知的例子中采用交换取代的方法可以推引出新的半导体化合物，即采用周期表中其它族的成对元素来调换原化合物中的一个元素，而保持价电子对原子的比例常数．基于第 IV 族半导体的 III—V 族和 II—VI 族化合物就是很熟悉的例子．取代的方法还可继续往前推进一步．半导体 $AgInTe_2$ 是从 CdTe 用等量的一价银和三价铟来取代二价镉推引出来的．进一步在阳离子亚晶格进行取代获得 $Ag_2CdSnTe_4$ 和 $Ag_5InSn_2Te_8$．在半导体 In_2Te_3 和 $HgIn_2Te_4$ 中出现了阳离子空位．取代并不一定仅仅限于阳离子亚晶格；交换取代还可能包括阴离子亚晶格或阳、阴离子两种亚晶格．在 Al_2CO 中出现了阴离子亚晶格的对称取代，得到 AlN 衍生物．在半导体 LiMgSb 中发生了双取代，它是由调换 Mg_2Sn 中一半阳离子及全部阴离子而成的．自然界里存在着类似的衍生物结构．闪锌矿(ZnS)、黄铜矿($CuFeS_2$)和亚锡酸盐(Cu_2FeSnS_4)是这一系列中的三种矿物．

许多半导体具有基于阴离子密堆积排列的结构．闪锌矿结构及其衍生物就是很好的例子(见图 2.5)．阳离子占据四面体空隙并且满足方程(2.3)的那些相几乎毫无例外是半导体；但对于在阴离子密堆积点阵中八面体配位的阳离子，情况就不是这样，即使它们的组成似乎能满足方程(2.3)．这是因为具有金属键或离子键的材料中常常是八面体配位．

在试图把晶体结构与半导体行为联系起来时，应当注意

不要过分强调长程有序的重要性．存在着非晶态半导体(例如无定形和液态硒)表明，长程有序不是必要的．曾经从无定形半导体制造出固态器件，作为可用光方法或电方法启动的阈值开关与存储器件．其最大用途是用于复印技术，其中玻璃状硒与砷-硒混合物被用作转鼓上的光电导元件以产生复印件．

无定形存储元件的出现带来了特别的优越性．由于本身是无序的，非晶态材料能高度防备辐射．另一个优点是玻璃状器件不必要求功率来保留贮存的信息，而且可以非破坏性地检出．

许多半导体同时也是十分出色的光电导体，在光照下电阻大大减少．光电导体(例如硒)在无光照下能保留电荷，一旦受到光照，电荷立即消失了．在复印过程中，玻璃状硒被放置在转鼓上，由电晕产生的离子均匀带电．明亮的光源照射到原文，透镜把原文文字图样聚焦到硒鼓上．光照的地方电荷消失了，而其余部分电荷却保留．利用一种特殊的粉末使它粘附在原文字样中带电荷的区域．原文字样然后用静电方法从硒鼓转移到纸上，经快速加热，粉末就熔固在纸上．

§2.4 带隙和迁移率

已经提出了若干带隙与结构之间的关系，大部分是经验性的．III—V 族化合物的带隙比相应的第 IV 族元素大：AlP 的带隙比 Si 大；GaAs 比 Ge 大；InSb 比 Sn 大．从这些例子中，建立了电负性差与 E_g 之间的关系．离子化合物的 E_g 值比大部分共价化合物大．为了说明带隙可以怎样调节，考虑两个早先提过的例子．试比较 CdTe 及其衍生物 $AgInTe_2$．我们注意到，三个键的电负性差次序为 Ag—Te>Cd—Te>In—Te，后者是最弱的键．由于最弱键的带间间隔最小，

它决定了能隙. 因此，这一类型的交换取代一般使 E_g 降低. $AgInTe_2$ 的能隙为 0.96eV，而 CdTe 的能隙为 1.5eV. 在第二个例子中，LiMgSb 是由 Mg_2Sn 衍生出来的，E_g 增大，因为电负性差的次序为 Li—Sb>Mg—Sb>Mg—Sn.

电负性这一标度不仅为键型的测量提供一种量度，而且在预期物理性能上也很有用. 电子带隙与电负性之间的经验关系示于图 2.6. 带隙范围从某些半导体的几分之几的电子伏到良好绝缘体的几个电子伏.

半导体带隙在确定其电导率 σ 上是很重要的，

$$\sigma \sim \mu e^{-E_g/kT}$$

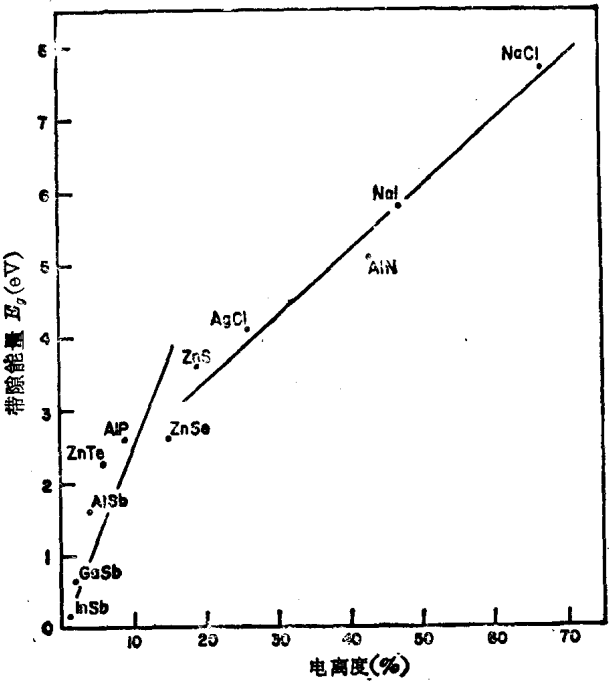


图 2.6 带隙一般随电离度增大. 岩盐结构的离子性较多的化合物通常比闪锌矿结构的共价键材料带隙更宽

式中迁移率 μ 主要决定于不完整性和温度. 当带隙与热能相差不大时(室温下 $kT\sim1/40$eV), 大量的电子从价带升到导带, 大大提高了电导率. 在化合物半导体中, E_g 随着电离度而增大, 如图 2.6 所示. 离子键化合物呈现了宽的带隙, 且光透明度正好扩展到紫外区, 而大部分共价键半导体却是不透明的或着色的, 因为它们的带隙窄. 随着电离度的增大, 电子受到核心的束缚更紧了, 电荷载流子具有更大程度的定域化.

迁移率对不完整性非常敏感, 因此大多数的实验测量与其说是内在局限性的反映, 毋宁说是晶体生长技术的反映. 近年来, 由于生长出了更好的晶体, 不掺杂的硅和锗的迁移率实验值已有所加大.

在纯净的、无缺陷的材料中, 迁移率决定于有效质量与晶格振动的相互作用. 质量重的减低了晶格振动, 减少了 HgTe

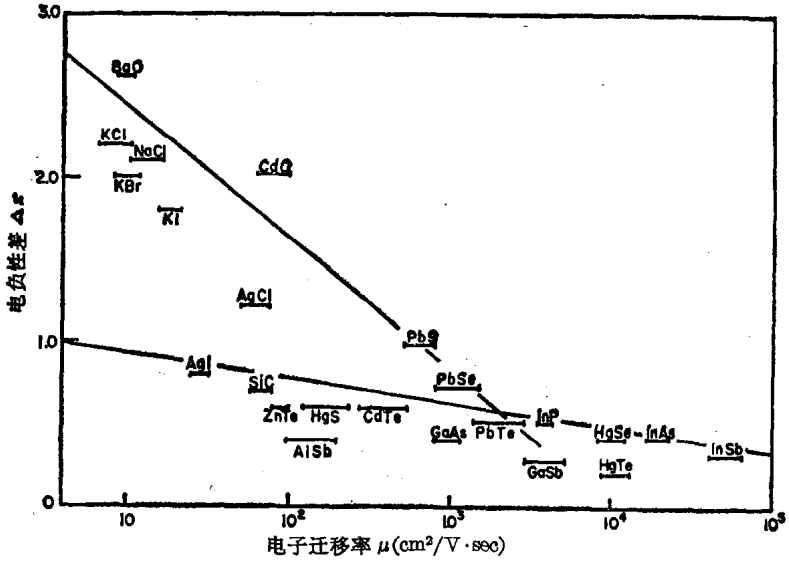


图 2.7 某些闪锌矿和岩盐化合物的电子迁移率与电负性差之间的关系[5]

和 InSb 中由于晶格振动所引起的散射，促使迁移率增大（$>10,000 cm^2/V\cdot sec$）. 高离子键的化合物不论其电子和空穴两者的迁移率均非常低. 当电负性差大于一个单位时，迁移率未必可能大于 $1000 cm^2/V\cdot sec$.

一般说来，迁移率随分子量的增大而增加，随电负性差的增大而减少（见图 2.7）. 这一点用可移动电子或空穴在周围原子上的极化效应来解释. 电荷载流子的运动伴随着本来非常缓慢的离子位置的调整，在离子键化合物中出现了电荷载流子与离子间的 Coulomb 偶合.

§2.5 半导体掺杂

化学掺杂可用来控制半导体的电导率 σ，$\sigma=n\mu_e+p\mu_h$. 导带电子的密度和价带空穴的密度分别为 n 和 p，其迁移率为 μ_e 和 μ_h. 对于 E_g 接近 1eV 或更大些的宽带隙材料，室温载流子浓度由掺杂控制. 施主原子把电子贡献给导带，而受主原子从价带释出电子，留下了空穴. 锗的施主(D)和受主(A)能级示于图 2.8. 图中的掺杂剂取代类金刚石结构中的锗，是取代杂质（见图 2.5）. 锗的电子组态为 $3d^{10}4s^24p^2$. 四个外层电子与晶体中四个近邻锗原子形成四面体的 sp^3 杂化键. 具有四个以上外层电子的取代杂质趋向于形成施主原子，因为成键只需要四个电子. 如果温度足够高，余下的电子可以被电离到导带.

曾用氢原子的 Bohr 模型来预计施主和受主能级

$$E=\frac{m^*e^4}{8K^2\varepsilon_0^2h^2}\ [\mathrm{MKS}]$$

式中 m^* 是有效质量，e 是电子电荷，K 是介电常数，h 是 Planck 常数，ε_0 是自由空间的电容率. 锗的预计值为 0.01eV，硅的预计值为 0.05eV. 这与两种材料中的第 III 族受主能

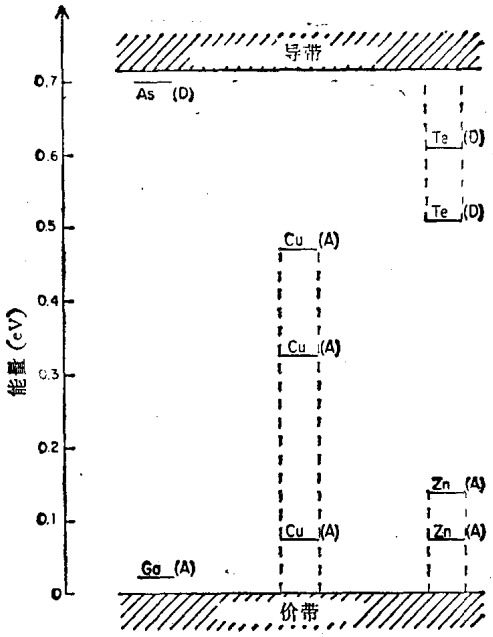


图 2.8　锗的受主 A 和施主 D 杂质的能级

级相当符合.

钴、镍及其它大多数过渡元素具有外层电子组态 $4s^2$，因此引起了锗中两个受主态. d 电子不起什么作用. 类似于铜的那些深处能级在半导体器件中是很麻烦的，在那里会发生俘获和复合，从而减低了少数载流子的寿命.

有许多元素不能取代硅或锗，因为大小不匹配. 小的原子(例如氢)进入了填隙位置，但没有电活性.

杂质原子也影响迁移率. 与电离杂质有关的 Coulomb 场对电荷载流子施加力，趋向于使它们散射，减低了迁移率. 缺陷和无序同样减小迁移率.

第 V 和第 VI 族元素是施主原子，而第 III 族、第 II 族及过渡金属元素倾向于成为受主原子. 镓是第 III 族元素，

它需要再添加一个外层电子以形成四个共价键．电子是从能量较低的满填态热激发到受主态，留下一个空穴．锌需要两个电子，铜需要三个．因此，镓、锌和铜分别产生1，2，3受主态．

在天然金刚石中出现一种有趣类型的取代杂质．上等蓝白金刚石的光学和电学性质变化相当大．第一类金刚石在3000Å左右的近紫外区以及近红外区呈现出相当大的吸收．第二类金刚石在大于2200Å的带隙截止波长下吸收很小．第二类金刚石作为辐射探测器十分有用，通过电离粒子产生电流脉冲．第一类金刚石在这一方面却没有用处．

光谱分析表明，除了氮之外，金刚石没有什么杂质．硅、铝、铜和镁含量在百万分之几以下，而且似乎是集中在包裹体内，而不是在金刚石结构里．铁和镍在合成金刚石里的含量也是一样，但是氮却不同．质谱与中子激活分析表明，氮的含量达千分之一，紫外和红外吸收与氮的浓度成正比，后者是C—N振动．氮也造成了电行为的差异，它作为陷阱使空穴迁移率减小到零．

氮杂质的特点在于，它的行为象N_2分子，而不象单个原子．电子自旋共振谱表明不存在未成对电子自旋．由于密度随氮含量的变化不大，看来是氮取代式地替换了成对的碳原子（或甚至更大的基团）．由于氮原子的序数为7，而碳是6，额外的电子似乎是形成N═N双键．

纯的过渡金属氧化物一般是绝缘体，但偏离化学计量比使电导率增大．例如，在镍氧化物中，当晶体加热到接近1000℃时，产生了阳离子空位，接纳了氧原子并部分地将二价镍转变为三价态．每一个氧分子把四个Ni^{2+}转变为Ni^{3+}，产生了两个阳离子空位．然而，一般说来，用热工艺方法要获得与控制大的化学计量比偏离是很困难的．化学组分的有限

范围和热的不稳定性限制了这一方法的应用.

Verwey 及其同事通过采用控制价态半导体来克服这一困难. $Li_xNi_{1-x}O$ 体系可以说明这一原理. 单价锂取代了镍, 将某些镍离子转变为三价态; 更恰当的化学式描述应当为 $Li_x^+Ni_x^{3+}Ni_{1-2x}^{2+}O^{2-}$. 三价镍离子的过剩电荷是非定域的, 它从一个镍原子转移到另一个镍原子, 对电导率做出贡献. Li 取代 10% 使电阻率由 $10^{10}\Omega\cdot cm$ 降到 $1\Omega\cdot cm$. 这种材料的化学稳定性和热稳定性优于诱导空位半导体, 从而可以用来制作热敏电阻器件.

杂质有时使电阻率增加, 而不是减小. 把铁离子加到锂镍氧化物中生成 Li^+—Fe^{3+} 对, 这样形成的 Ni^{3+} 离子较少. 其它外来离子(例如 Mg^{2+})阻挡了 Ni^{3+}—Ni^{2+} 的电子转移机理, 也提高了电阻率.

§2.6 半金属和窄带隙半导体

在中世纪 Paracelsus[1] 鉴于铋的脆性把铋看作是一种"赝品"或"半金属". 这种价带与导带稍有重叠的材料目前称它为半金属[6], 电子从价带的上部跌落到导带底部较低能量的能级.

第 V 族元素砷、锑和铋是最有名的半金属, 其能带重叠分别为 0.50, 0.16 和 0.03eV. 具有闪锌矿结构的 HgS, HgSe 和 HgTe 也是半金属. 半金属和狭带隙半导体可以用作 Hall 与磁致电阻器件, 用在热电和热磁致冷方面以及作为红外辐射源和检测器.

窄带隙半导体是一种室温下带隙接近于 kT 为 0.025eV 的半导体. 其重要的例子包括 InSb(0.23eV), SnTe(0.2), GeTe(0.1) 以及硫属铅盐.

1) Paracelsus(1493—1541)是瑞士炼金家及医生——译者注.

在固溶体中，带隙取决于组成，因而半导体可以用合金法"剪裁"。人们对窄带隙半导体激光器与在10μm以上的红外区工作的探测器很感兴趣。由硫属铅盐-硫属锡盐制成的单模连续波激光器比起其它激光器来有若干优点。这种激光器体积小，容易用通过二极管的电流来调制，从而使光激励不必要了。此外，调整Pb/Sn的比例可以调节激光器的发射频率。

采用与相应的硫属锡盐合金化，可以减小PbS，PbSe和PbTe的带隙。如果将SnTe加到PbTe里，所构成合金的带隙减小直至最终价带与导带贯穿并且作用互换为止。带隙为零的贯穿组成为$Pb_{0.65}Sn_{0.35}Te$。倘若添加更多的SnTe，带隙又复变大。

在HgTe-CdTe系中已观察到类似的行为。碲化汞是半金属而碲化镉是半导体。将CdTe加进HgTe，能带重叠减少，直至在接近$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$的成分时发生半金属到半导体的转变为止。这些窄带隙半导体合金有许多是有希望的Raman激光器材料。能带边缘位置的改变是半金属和窄带隙半导体固溶体的特征。

§2.7 磁性半导体

当一种材料施加磁场时样品的电阻改变了，这就是已知的磁致电阻效应。大部分材料的电阻率随磁场加大而增加，因为电流实际上顺着更长的路程流动；但在磁性半导体中已观察到负磁致电阻效应。磁致电阻器件可用作可变电阻器，由磁通量来控制电阻，而不必用电触点滑动控制。用高迁移率的InSb晶体和非均匀磁场也已作成位移量测计和传声器。在所有这些应用中，一般都使用半导体，因为其效应远远大于金属。

磁性半导体鉴于其有趣的磁致电阻和磁光性能，近年来已日益获得人们的注意．许多硫属尖晶石是磁有序的半导体．例如，$CdCr_2Se_4$ 是铁磁性的($T_c=130K$)和半导体性的($E_g=1.2eV$)．在这一化合物中，Cr^{3+} 填满的 t_{2g} 轨道与价带重叠，在价带顶部给出了急剧升高的态密度．外加磁场大大地影响了输运和光性能，特别是在接近 Curie 温度时．用镓或铟掺杂，n 型 $CdCr_2Se_4$ 呈现大的电阻率峰，而且在接近 130K 时呈现巨大的磁阻．在这一温度下，10kOe 的磁场产生了电阻率 100% 的变化[7]．接近 17K 时在 EuS 中也观察到类似的效应．这些效应归因于能带的自旋分裂以及自旋无序的散射．

§2.8 分子电路

随着真空管被晶体管和集成电路所取代，电子线路变得越来越小．下一步的微型化可能包括用单个分子来作为功能电子组件．最近，提出了两个建议介绍如何创造出这种超小型电路．有一种称为电磁分子电子共振(EMER)的集成现象是发生在长链聚合物的成键电子中．如果在短分子键的末端，电子密度受到非常短暂瞬间($\sim10^{-15}$sec)的扰动，这个微扰如同一个波可能沿着链传播．到达末端时，进入的微扰将向前后反射和振荡．在这种条件下，整个链将象一条天线一样在 10^{13}—10^{14}Hz 范围谐振．此外，这条链能与一系列谐波直到可见光波长共振．实际的微扰可能是由来自离子激光器的5000Å 光子的非弹性散射来实现的．该电路可能包括顺磁放大器，谐波发生器、振荡器、外差接收器和电磁分子电子共振(EMER)激光器．

超小型规模的把交流电源转换成直流的分子整流器也已有人提出．整流器由极性分子组成，类似于图 2.9 示出的图

形．受主端很容易接受一个电子，而施主端很容易给出一个电子．流进受主端的电子将继续沿着这个分子流动并由施主端通过到电路的其它部分．而从相反方向流动的电流将会被阻挡，不让进入分子．为了避免施主与受主端之间分子短路，必须在两端之间加进一个绝缘的化学桥．如果能够提供目前已能合成的大范围的有机化合物，似乎没有理由认为分子整流器为什么会造不出来．

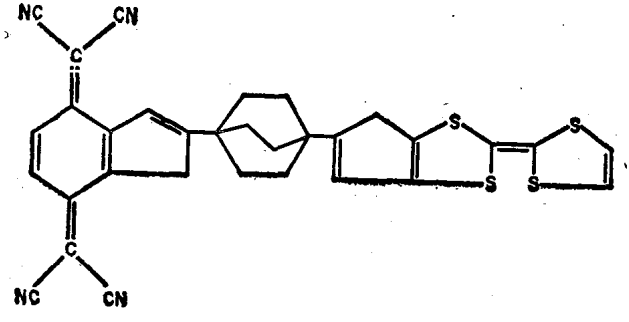


图 2.9　可能的分子整流器，其施主和受主端能在超小型范围把交流电转换为直流电

近来，一个新的发现是半导体超点阵．人造超点阵由两种半导体材料交错层叠而成，从而提供了一个间距可调的一维周期势场．用分子束外延汽相淀积法[8]已制成了 50—100Å 周期的 GaAs 和 $GaAlAs_2$ 的层状结构．如果半导体超点阵的周期比电子的平均自由程短，就会导致强烈的能量色散．电子从点阵层反射过来时，产生了干涉，形成 Bloch 振荡器，其工作频率为 10^{12}Hz——这是用其它任何方法都难以获得的频率．

§ 2.9　金属-金属键

氧化物中几乎总是在阳离子与阴离子之间成键．少数几

种例外之一是某些过渡金属化合物中存在金属-金属键．这种情况出现在正常的高价态金属被约束到较低的氧化态时．可以相信，d 轨道是用于金属-金属成键的，因为金属的间隔与 d 轨道的大小差不多[9]．

存在金属-金属键有如下这样一些证据：金属-金属距离短，抗磁性的而不是反铁磁性的，以及某些情况下的金属行为．例如 VO_2，其中处于邻接八面体内的钒原子相互移近，而 $Cs_2Re_3Cl_{12}$ 中的 Re_3 又以短的金属-金属键构成原子簇．除了 V 和 Re 外，Ti, Nb, Mo, Ta, Zr, Hf 和 W 的化合物也表现出类似的行为．金属-金属间距一般约为 2.5Å．

二氧化钒在 68°C 下经历一个从金属-半导体的相变，其电阻率突然由 $10^{-5}\Omega\cdot cm$ 改变到 $1\Omega\cdot cm$．已有人提出制作一种能作为亚微秒时间开关的薄膜器件[10]．

厚膜电阻釉层广泛用于混合微电子系统．大部分成功的电阻器组成是基于高电导的氧化物，最好是具有低温度系数电阻的氧化物．在处理过程中电流噪声低且具有化学稳定性也是所希望的．从几年前引入的 PdO-Ag 釉开始，铂族金属的氧化物已在厚膜工业中获得了广泛的应用[11]．

钌酸钡是这个族的典型．$BaRuO_3$ 陶瓷样品电导率高（$\rho\sim10^{-3}\Omega\cdot cm$），具有表征金属型电导率的正温度系数．在 $BaRuO_3$ 结构中，RuO_6 八面体共面，使钌离子非常紧密地靠近．事实上，该对 Ru—Ru 的间距为 2.55Å，比金属钌中的间距(2.65Å)短．这表明阳离子 t_{2g} 轨道的重叠，导致集合的电子 d 态和金属电导率．

§2.10 各向异性导体

最近发现的若干一维导体使实验结果能够与理论预期值进行比较．四氰基喹诺二甲烷(TCNQ)盐与铂的混合价平面

络合物如 $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot 3H_2O$ 是准一维金属最著名的例子.

某些有机晶体的最大电导率接近于金属铜(见图 2.10). 四硫代富瓦烯和四氰基喹诺二甲烷组合分子的晶体(TTF-TCNQ)具有金属的电性能，但不包含金属元素. 该化合物虽然有点脆，但在低至130°C的温度下升华，很容易再凝固，形成薄膜镀层. 电导率由室温下 $10^3\Omega^{-1}cm^{-1}$ 增加到在 100K 时超过 $10^4\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 的数值. 低于60K时，化合物变成一种绝缘介质. TTF-TCNQ 是高二向色性的，因为电导率各向异性十分明显. 该材料使近红外波长的光偏振，而这些频率的良好偏振器是比较罕见的.

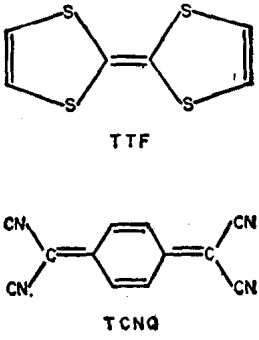


图 2.10 类金属 TTF-TCNQ 晶体，它含有四硫代富瓦烯和四氰基喹诺二甲烷分子

TCNQ 分子面对面地堆积在 TCNQ 电荷传递盐中形成线型链. 在 NMP-TCNQ 中，高度极化的施主分子 N-甲基吩嗪(NMP)将一个电子传递到每一个 TCNQ 分子，造成了半满填的导带，使得沿着链可能具有金属的行为.

呈现一维金属电导性的过渡金属络合物主要限于镍、钯和铂化合物. 金属原子周围环绕着矩形平面排列的配位体，而分子基团一层一层相互堆砌，从而在一个结晶学方向形成金属的原子链. 平面铂络合物组成 Pt 原子的线型链，Pt—Pt 距离与纯金属中的距离差不多. 部分氧化造成了分数价的稳定化合物，使部分填满的 d_{z^2} 带中产生了一维金属电导性.

尽管 TCNQ 盐的化学与 Pt 络合物的完全不同，它们的

物理性能却颇相似．在高温下，电导率几乎与温度无关；但在冷却时，热激化过程却变得明显．一股绞断线的模型为温度与一维导体的依赖关系提供了简单的解释[12]．实际晶体中的无序和不完整性可能是造成这种行为的原因．

§2.11 超 导 性

1908 年 Kamerlingh Onnes 在单质汞中发现了超导现象：把汞沉浸在液氦中，汞的电阻消失了．自从那时以来已发现了一千余种的超导体，其中大部分是合金或金属间化合物．正常的金属例如铜或铁，在非常低的温度下电阻很小但还有一定电阻．不过，大约有二十几种元素在低温下是超导体．

超导态由临界温度(T_c)、临界场(H_c)和临界电流密度(J_c)表征．T_c就是材料在冷却时从正常金属转变为超导体的温度．温度低于T_c，外部磁场不能穿透到材料内部，因为表面上产生了屏蔽电流，使超导体成为完全抗磁体．磁场超过H_c时，屏蔽电流被破坏，使超导体变回到普通金属，允许磁通量进入．临界电流J_c也会使材料变回到普通的状态．因此，超导区受临界J-H-T表面的约束．大部分工程上的发展研究是集中在Nb_3Sn，它的T_c为 18.45K，绝对零度时的H_c为 220kG，J_c约为$10^5 A/cm^2$．Nb_3Sn是 II 型超导体，其性能对缺陷十分敏感．为了使J_c最大，需要高浓度的位错和细的沉积物．I 型超导体(例如 Pb 和 Sn)用处没有那么大，但表现的行为却比较简单．

超导体表现出一种正常区与超导区共存的中间态．两相之间的边界常常表现出一种择优取向，即便在立方金属中也是如此，如在铅中该边界优先选择(100)面．

超导体的大部分用途集中于用来产生强磁场，虽说另一个可能的重要用途是作为传输电功率的电缆[13]．粒子物理

是当前超导技术发展中最活跃的领域，因为高能研究要求强磁场．在同步加速器与气泡室里，用于控制粒子束的那种常用的铁心磁铁正在被取代．超导体在电气工业的应用仅局限于大功率的机器，因为致冷的费用过于高昂，抵消了其它方面所节约下来的成本．使用超导磁场绕组的直流电机已有了长足的进展．其它潜在的应用包括变压器、磁流体动力(MHD)磁铁、控制热核聚变的磁瓶、磁矿石分离器以及磁悬浮的高速火车．利用超导电缆可以使大量的电功率长距离无损耗地传送．电缆将埋在地下而不必悬空高挂，其负载之大可以使成本变得合理．

超导体的许多应用从经济上来看是收益仅敷支出的．因此，未来的发展部分取决于材料参数的改进上．这些目标中有材料成本的降低，临界值 T_c, H_c 和 J_c 的改进以及在交变电场中损耗的降低．

近年来，人们付出了极大的努力来寻找转变温度高的超导体．超导体的研究通常是使用液氦(沸点 4 K)，但氦对大规模的技术用途来说成本过于高昂．$Nb_3(Al, Ge)$ 和 Nb_3Ga 的发现使超导步入了液氢的范围(沸点20 K)．然而，人们似乎存在着一种概念上的错误，即对于转变温度低于 20 K 的超导体只能使用液氦．氢作为一种低温流体曾被应用直到约 14 K，完全处在其它几种金属间化合物的超导范围之内．氢的沸点还随着压力显著下降，因此没有任何理由认为在压力降低下这种致冷剂为什么不能工作．

超导主要在金属中存在，因为绝缘体、半导体和半金属缺乏足够数量的传导电子．这是一种电子偶合成 Cooper 对的协同效应，就象在铁磁效应中与其它偶合电子竞争的效应一样．

Matthias 及其同事[14]已发现了许多重要的超导体，并描述了若干对寻找高转变温度和高临界场超导体有用的结晶

化学判据. 其中最有用的也许是 T_c 和每个金属原子的平均价电子数 n 之间的关系(见图 2.11). n 包括了所有闭壳层外的电子、d 电子以及 s 电子和 p 电子.

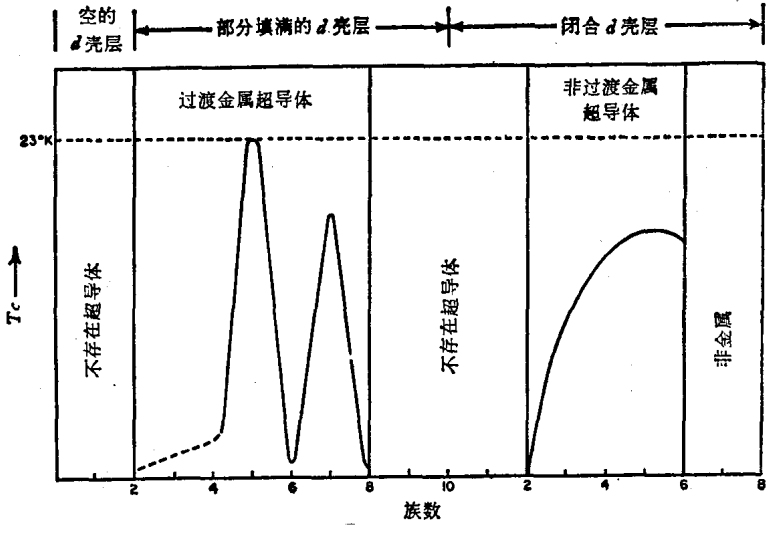


图 2.11 超导转变温度与电子/原子比的关系. Nb_3Sn 是典型的过渡金属超导体,而 Pb 则是非过渡金属类的代表

从图 2.11 可见, 超导只局限于每个原子中电子比在 $2 \leqslant n \leqslant 8$ 的范围. 存在着两组物理机制不同的重要超导体. 非过渡金属超导体(Zn, Pb, Sn, Tl, Cd)表现出 $T_c \sim 1/\sqrt{M}$ 的同位素效应. 这支持了如下这一看法, 即电子-声子-电子相互作用产生了电子间弱的吸引力, 所谓"Cooper 对"的观点. Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 就根据电子间的弱吸引力提出了超导理论.

同位素效应在过渡金属超导体中不那么明显. 奇数电子的过渡金属转变温度高——那些磁长程有序的元素除外. 超导性与铁磁性似乎是又竞争又合作的现象. 超导所要求的弱

吸引力可能由 s-d-s 电子的相互作用产生，而不是从声子偶合产生.

原子间矩短的简单的晶体结构倾向于转变温度高. 元素中三种主要结构类型的最高 T_c 值是不相上下的. 铅(面心立方)、锡(六方密堆积)和铌(体心立方)的 T_c 值分别为 7, 8 和 9K. 具有岩盐结构的氮化铌及其它填隙式氮化物和碳化物也呈现出高的转变温度.

β-钨或 Cr_3Si 结构 (见图 2.12) 特别有助于超导性. Nb_3Sn, Nb_3Al, V_3Si 与类似化合物的 T_c 值在 15 与 20K 之间. 20K 非常重要,因为这是液氢的沸点，使得超导器件能在不用液氦的情况下运转. 在阐述优先选取 β-钨结构时,指出原子间距离是有意义的. 在金属铌、NbN 和 Nb_3Sn 中，最短的 Nb—Nb 距离分别为 3.8, 3.1 和 2.7Å. 因此,随着原子间距离的缩短,T_c看来增大了. 由此可以推测,用高压合成的方法将获得有效的新型超导体.

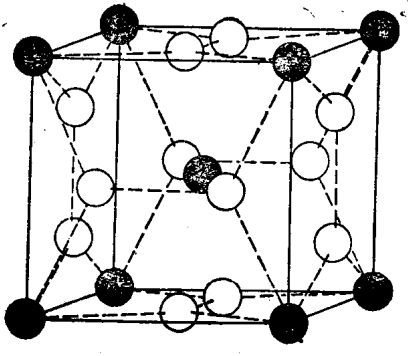


图 2.12 β-钨的晶体结构. 黑圆表示 Nb_3Sn 中 Sn 的位置

观察到超导体临界温度 T_c 与 β-钨同构型的 A_3B 型化合物相平衡图中存在的固溶体范围之间的关系[15]. 在具有异元熔融的化合物中，T_c 与固溶体范围成正比. 在低温下,

只有富 B 组分才出现固溶体，而富 A 组分绝不出现．这表明了 A 链完整性的这一基本要点，它也是超导的一个重要因素．A 元素可以取代 B，但 B 元素就不能取代 A 来中断这个链．

获得更高转变温度与更高临界场的另一途径是增强电子-声子的相互作用．遗憾的是，这通常会造成晶体结构的不稳定，引起了相变，从而丧失了超导性．降低平均声子能量会增加电子-声子相互作用的有效性．在 Nb_3Sn 及其它具有 β-钨结构的化合物中，与〈110〉横模有关的声子具有异常低的能量．

Nb_3Sn，V_3Si 及其它 A15 超导体对四方畸变极为敏感．在低温下它引起了结构的不稳定．高 T_c 超导体的许多异态可以从 T_c 对胁变的依赖关系进行计算，它表明初期的结构变换能促进超导性．促使结构不稳定是提高超导转变温度的一种方法[16]．不稳定性出现在许多金属的相边界，特别是在形成 σ 或 α-锰相的过渡金属合金里．为了促进超导，有必要在低温下诱发不稳定性，而不至于触发相当大胁变的结构变换．

结构不稳定性的一个重要实例是新近发现的一种超导体 $Li_{0.3}Ti_{1.0}S_{1.8}$[17]．硫化锂钛是一种三元化合物，它具有 15K 高的转变温度与亚稳六方晶体结构．从高温快速冷却到液氦区的样品呈现出最理想的特征．

夹层目前尚未导致超导转变温度的显著提高，但有人建议更多的可极化的夹杂分子可能提高 T_c．当传导电子与高度可极化绝缘层相接触时，电子对的相互作用(Cooper 对)得到了加强，因为每一个电子对于介质中由其伙伴所引起的极化都作出响应．有些相互作用(例如传导电子与分子电子之间的相互作用)可能会产生高超导临界温度．

一直到几年前，超导还局限于金属、合金和金属间化合物．不过，目前已有报道某些有机固体也呈现出超导性．二甲基四硫代富瓦烯四氰基二甲烷(Dimethyltetrathiofulvalenetetracyanoquinodimethane)在60K时呈现了散现的超导性，它比最好的金属超导体高三倍．有人提出，非晶态有机固体与聚合物可能也呈现类似的现象．

用有机分子插入金属间化合物已获得高度各向异性的超导体．在石墨中插入钾原子提高了电子浓度，使材料从非超导的半金属转变为超导体．$2TaS_2 \cdot C_5H_5N$ 晶体由 TaS_2 层与氮苯分子交迭组成，其周期为12Å．由氮的孤对电子与 TaS_2 层的半填满导带形成化学键．在 TaS_2 层中，α–TaS_2 具有 CdI_2 的结构(见图2.13)．而在 MoS_2 和 WS_2 中并不发生夹层反应，这里导带是填满的．这种材料的超导是高方向性的，沿着平面流动的电子比垂直于平面流动的电子更容易获得超导性．这样的实验要求近乎完整的单晶，因为位错倾向于"短路"电各向异性，各向异性范围从10:1到10^5:1．在 TaS_2 和取代氮苯的夹层络合物中已测量到临界温度在1.5与4.5K之间[18]．

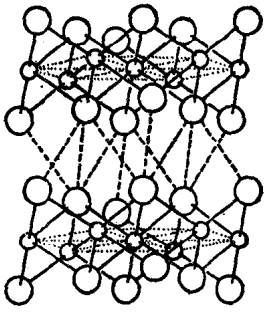


图2.13 CdI_2 结构的两个层部分．小圆代表金属原子

参考文献

[1] Roberts, J. D., "Molecular Orbital Calculations", New York, W. A. Benjamin, Inc., 1962.

[2] Beveridge, D. L., Bulkin, B. J., *J. Chem. Ed.*, **48**, 587(1972).

[3] Mooser, E., Pearson, W. B., *J. Electron*, 1,1(1956).

[4] Hannay, N. B., "Solid State Chemistry", Englewood Cliffs, N. J.,

Prentice-Hall, Inc., 1967.
[5] Zhuze, V. P., *J. Tech. Phys. Moscow*, **25**, 2079 (1955).
[6] Saunders, G. A., *Contrib. Phys.*, **14**, 149 (1973).
[7] Bongers, P. R., Haas, C., Van Run, A. M. J. G., Zanmarchi, G., *J. Appl. Phys.*, **40**, 958 (1969).
[8] Chang L. L., Esaki, L., Howard, W. E., Ludeke, R., *J. Vac. Sci. Tech.*, **10**, 11 (1973).
[9] Goodenough, J. B. "Magnetism and the Chemical Bond", New York, Interscience Publishers, 1966.
[10] Walden, R. H., *Trans. I. E. E. E.*, ED-**17**, 603 (1970).
[11] Van Loan, P. R., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 231 (1973).
[12] Zeller, H. R., *Phys. Rev. Letters*, **28**, 1452 (1972).
[13] Catterall, J. A., *Contrib. Phys.*, **12**, 495 (1971).
[14] Matthias, B. T., Geballe, T. H., Compton, V. B., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 1 (1965).
[15] Wang, F. E., *J. Chem. Phys. Solids*, **35**, 273 (1974).
[16] Testardi, L. R., *Phys. Rev.*, B**3**, 4342 (1972).
[17] Barz, H. E., Cooper, A. S., Corenzwit, E., Marezio, M., Matthias, B. T., *Science*, **175**, 884 (1972).
[18] Gamble, F. R., Osiecki, J. H., Disalvo, F. J., *J. Chem. Phys.*, **55**, 3525 (1971).

第三章　热性能和离子输运

人们采用木球加金属棒做成的刚体模型来表示晶体结构．然而，真实固体中的原子却是处在不停的运动之中，即围绕着其平衡位置作快速的振动．正如 Dame Kathleen Lonsdale 写道："晶体就象一个班级的儿童列队准备做操，但正在稍息，因此从整体来看这个班级具有时间与空间上的规整性，但从每个儿童单独来看，却有点扰动"[1]．

在晶体中，这种扰动通常达到原子间距的百分之几．对于表 3.1 中所列的那些元素，其振幅为与最近邻原子距离的 3—7%．可以预料，对于软的材料，例如锂和铅，这种振动最大，而对于金刚石，这种振动最小．

表 3.1　Debye 温度 Θ 和室温下的均方根振幅[2]

元　素	结　构	原子间距(Å)	Θ(K)	$\sqrt{U^2}$(Å)
Al	面心立方	2.86	395	0.101
Au	面心立方	2.88	175	0.084
Cu	面心立方	2.56	314	0.084
Li	体心立方	3.04	316	0.209
Mg	六方密堆积	3.20, 3.21	320 $\parallel c$	0.125
	c/a=1.624		$\perp c$	0.130
Pb	面心立方	3.50	70	0.206
Zn	六方密堆积	2.67, 2.91	250 $\parallel c$	0.153
	c/a=1.856		$\perp c$	0.091
C	金刚石型	1.54	1860	0.05
Si	金刚石型	2.34	550	0.075

振动幅度随温度而增加，但不是十分快速．铝的均方根振幅从 10K 为 0.057Å 增加到在 600K 为 0.152Å．由于存

在零点能，直到低温下运动仍继续着.

原子不是在所有的方向上都以同等的振幅振动. 镁和锌以六方密堆积结构结晶，每个原子周围有十二个近邻原子，其中六个在同一(001)层，另外三个在上一层，三个在下一层. 镁原子的堆积近乎理想，其原子间距大体相等，热振动也接近各向同性(见表 3.1). 对于锌，c/a 比超过理想值(1.633). 因此，在密堆积面内 Zn—Zn 距离比相邻层的原子间距短. 于是，与垂直于 c 轴的方向相比，原子更容易沿 c 轴方向振动，而前一种原子的运动却受到更多的限制.

通常把立方晶体中的热振动描述为各向同性的，但没有理由说明为什么一定是这样. 例如，在岩盐中原子键平行于 6 个等价的[100]方向. 这些方向的振动可能不同于[111]方向的振动，尽管这一点还需要证明.

对于双原子化合物来说，两个原子中较轻的一个通常是以较大的振幅振动. 根据 X 射线衍射强度估计 LiH 的热振动振幅表明，H^- 比 Li^+ 振动大，因为氢比锂轻. 对 LiF, NaF, NaCl, KCl 和 CaF_2 的测量证实了这一点[2].

在有机分子晶体中 C, N 和 O 的原子量大体相同，靠近分子周围的原子通常比靠近中心的原子有着更大的振动，因为近中心处原子键力更强.

§3.1 晶格振动

晶体中晶格振动的性质可以用岩盐的一维结构阐明(见图 3.1). 一排阳离子与阴离子相间的横列具有点阵参数 $2a$，这里 a 是原子间距，正、负离子的质量分别以 M 和 m 表示. 为了便于讨论，这里假定 M 比 m 大.

Brillouin[3] 根据这一假设即只在最近邻原子间产生相互作用，已推导出 NaCl 一维结构的运动方程. 作用在第 n

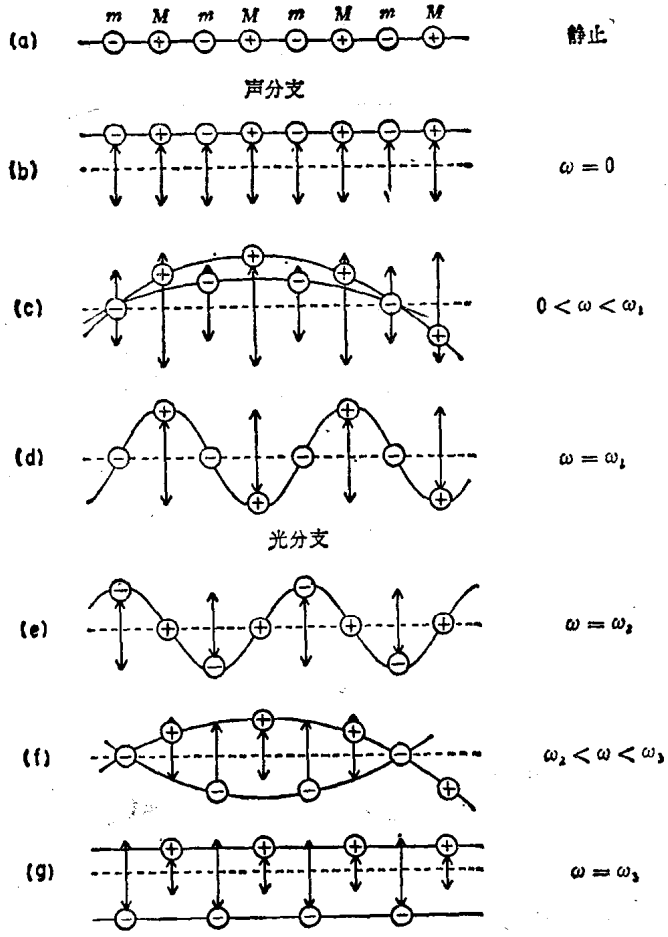


图 3.1　双原子链中粒子的运动．频率与图 3.2 中相对应

个粒子上的力为 $k(y_{n+1}-y_n)+k(y_{n-1}-y_n)$，这里 y_n，y_{n+1} 和 y_{n-1} 是第 n 个粒子及其最近邻原子偏离平衡位置的位移，k 是力常数．对运动方程的平面波解给出了两个允许的角频率范围

$$\omega^2 = k\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right) \pm k\sqrt{\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)^2 - 4\frac{\sin^2 Ka}{Mm}}$$

晶格振动的角频率是 ω，其波数为 $K=2\pi/\lambda$. 如图 3.2 中所示，双原子链的 $\omega(K)$ 曲线有两个分支. 低频分支从 $\omega=0$ 延伸到 $\omega_1=\sqrt{2k/M}$，称为声分支，因为其频率与声振动或超声振动的频率为同一数量级. 上一分支的允许频率 $(\omega_2<\omega<\omega_3)$ 延伸到红外区，因此称它为光分支.

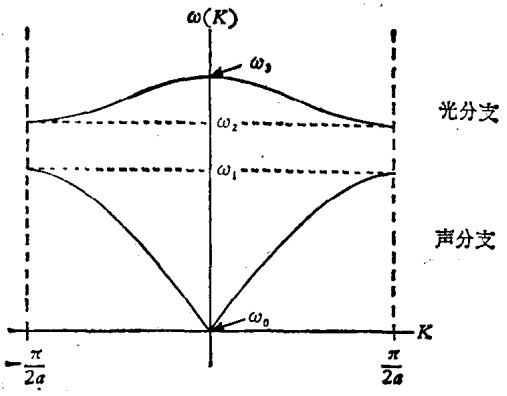


图 3.2 大小质量 M 与 m 相间的双原子链允许振动频率. 角频率 ω 与波数 K 成函数关系，声分支由 $\omega=0$ 延伸至 $\omega_1=\sqrt{\frac{2k}{M}}$，光分支从 $\omega_2=\sqrt{2k/m}$ 延伸至 $\omega_3=\sqrt{2k\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)}$. ω_1 与 ω_2 之间不允许有其它频率

粒子运动在图 3.1 中说明. 在非常低的频率下，所有的粒子以相同振幅的位相振动. 随着频率的增加，轻原子的振幅减少了，而在声分支的极限波长 $(\lambda=4a)$，它们就保持静止，而重原子继续振荡. 光分支底部频率与声分支顶部频率的粒子运动非常相似. 对于光分支的低频振动，所有的重粒子静止而轻粒子以交替的方向运动 $(\lambda=4a)$. 随着波长增加，重粒

子的振幅增大，尽管在光分支中较轻粒子的振幅总是更大些．对于无限大的波长，重粒子与轻粒子以相反的方向振荡．这一类型的振动可用电磁波激发，因为电场沿相反的方向驱动正、负离子，导致 NaCl 与其它离子晶体的红外吸收．

这里讨论的是双原子链的晶格振动，它有一个声分支和一个光分支．对于单原子链来说，光分支消失了，只留下声分支．每个单胞有 N 个原子的更复杂的链具有一个声分支和 $(N-1)$ 个光分支．

§3.2 热 性 能

比热是一摩尔物质温度升高 1K 所需要的热量．在大部分固体中，原子在其平衡位置周围振动，但没有旋转自由度．按经典的概念，各个振动自由度都包括了势能和动能，给出每个振动自由度的热能 kT．由于存在三个独立的方向，平均振动能为 $3kT$．对于 N 个原子，内能 $U=3NkT$，而比热为

$$C_v=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v=3Nk$$

每摩尔元素含有 $N_0=6.023\times10^{23}$ 个原子，得出每摩尔 $C_v=3N_0k=6\text{cal/K}$．因此，经典的结果仅仅取决于原子的数目，而与原子的种类、化学键及晶体的结构无关．接近室温或在室温以上时，所测得的值与理论值相当符合．某些固体元素的典型值为铝 6.0，铜 5.7，银 5.8 和铅 6.2cal/K·mol．

双原子固体每摩尔包含 $2N_0$ 原子，使比热加倍．室温下氯化钠的比热为 12.0cal/K·mol．对于一摩尔的三原子 CaF_2，观测到的值为 17.1，与每摩尔的原子数相符．

在低温下 0K 时的比热接近于零．Debye 发展了一种理论，描述了 C_v 对温度的依赖关系，其中曲线的形状受特征温度即 Debye 温度 Θ_D 的支配．对于 Θ_D 小的物质，C_v 随温度快

速增加；在远低于室温时，稳定在经典值．特征温度由弹性常数和化学键控制（见表 3.1）．软金属的 Debye 温度低：Pb 70K，Cd 168K．离子晶体的 Θ_D 值略高些（NaCl 280K，CaF_2 475K），但远远低于金刚石（1860K）．

在低温下各向异性晶体呈现出异常的行为，这时最简单结构的比热与 T^3 成正比．层状结构（如砷和锑的结构）遵从 T^2 的依赖关系；而硒和其它链状结构的比热与温度之间呈线性关系．

苯和其它分子晶体具有独特的比热曲线，因为分子内的化学键比分子间的化学键强得多．结果，分子间的振动比单个分子中的内振动容易受到激发，于是这种材料表现出仿佛有两个特征温度．

某些分子固体的比热由于旋转运动显得异常大．分子旋转的开始伴随着 C_v 的很大变化．

§3.3 热 导 性

Franklin 观察到，他的写字台上的金属锁摸起来的感觉要比木头冷得多，这是因为金属与木头的导热能力很不相同．如果一个固体的不同部分处在不同的温度下，热能会从热的一端移动到冷的一端．热传导系数就是一种定量测量热能沿着热梯度输送速率的量度．

热传导系数 k 与热通量 $\dot{Q}/A$（cal/sec·m^2）及温度梯度 $\Delta T/\Delta X$（K/m）有着如下的关系：

$$\frac{\dot{Q}}{A}=k\frac{\Delta T}{\Delta X}$$

这里 A 是截面积，ΔX 是样品厚度．对热传导存在着两种主要的贡献，即来自自由电子与声子的贡献．后一种贡献在所有固体中都存在，而自由电子运动只有在金属中才比较明显．

因此，金属在室温下的热导率(10—100cal/m·sec·K)一般比绝缘体(~1cal/m·sec·K)大.而在绝缘体中,无定形固体的热导率又比晶体小,因为声子波在非周期结构中散射得更厉害.宝石鉴定家就是通过用舌头碰一碰宝石来鉴别宝石晶体与玻璃仿造品的,玻璃由于热导率小,因此感觉起来没有宝石晶体那么冷.玻璃的热导率通常总是比具有类似组成的晶体来得小,因为玻璃的不规则结构使声子散射.在平常的温度下,平均自由程的数量级是10Å，大约是无序结构中硅酸盐环的大小.长波长(低能量)的声子没有散射得那么厉害，因此平均自由程在非常低的温度下增加了.

辐射损伤也有类似的效应.石英受到中子辐照时，热导率降低了，并接近石英玻璃的观测值.化学杂质和同位素也会促进声子散射.

固体的热导率可表示为晶格与电子分量的和,$k=k_L+k_e$.对于非金属，电子分量可以略而不计，于是，$k\cong Cvl/3$，这里C是晶格波对比热的贡献，v是波速，l是平均自由程.在高温下,k_L与T成反比，因为热振动缩短了自由程.随着温度的下降,热导率经过一个最大值,尔后在T达到0K时接近于零.低温的行为取决于不完整性和样品的尺寸.

金属含有许多自由电子，因此电子对热导率的贡献胜过晶格的贡献.电导率σ与热导率k相互成正比，因为两者皆由自由电子浓度控制.Weidmann-Franz定律($k/\sigma T=L$)对许多金属都能成立，所用的常数L接近其理论值$2.44\times10^{-8}V^2/K^2$.

对于玻璃和立方晶体，k是标量,但在较低对称性下，k取决于方向.在各向异性材料中，链状和层状结构在最紧密成键的方向呈现较大的传导性.碲以平行于三方c轴的螺旋状结晶，其平行与垂直于链的热导率之比为1.5.在石墨的

层状结构中，层内的比垂直于层的热导率大四倍．正因为这一原因，石墨和氮化硼在宇宙火箭中被用作热屏蔽材料(见图 3.3)．

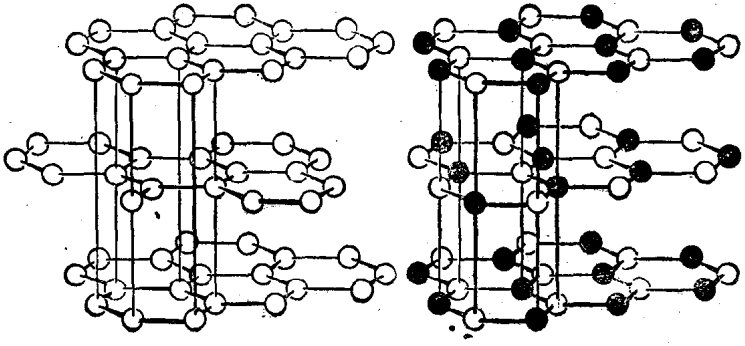


图 3.3 (a)石墨和(b)氮化硼的晶体结构．两者均是层状结构，具有高度各向异性的物理性能．两种结构中的层堆积略有点不同

金刚石在 −200℃ 与 1000℃ 之间热传导比其它任何材料都高．由于 Debye 温度高，热很容易传递．声子的热散射和杂质散射也相对很小．IIa 型的天然金刚石(即在 2500Å 透射光的金刚石)是一种比金属铜好得多的优良热导体．它通常用于安置固体组件．这一品种的金刚石含氮量低，在某些南非矿山里蕴藏量丰富．把电子器件安置在金刚石上提供了极为优良的散热底片，使得二极管能在较高的输出与较低的结温度下运转．金刚石散热底片也使砷化镓结型激光器能在常温下运转．

热导率是碳化物刀具材料的一个重要参数，它的 k 范围约为 5—25cal/m·sec·K．这里 k 与刀具切削接触长度之间存在着直接的关系，切削接触长度控制了切削成形过程的各种机制．降低刀具材料的热导率就减少了切割力的法向和切

向分量，也减低了刀具前倾面上凹口的磨损速率．因此，通过降低热导率有可能发展出切削加工性能更好的刀具材料．

低频声子支配着材料在极低温下的热输运和热储存容量．因此，有可能用外电场明显地控制软模材料的热导率．钛酸锶($SrTiO_3$)在低温下呈现出软模行为，这时 TiO_6 八面体绕[001]方向进行旋转运动．在 5K，23kV/cm 的电场使 $SrTiO_3$ 的热导率增大五倍．采用电场可调热导率的软模材料可构成快速热开关[4]．

§3.4 超声衰减

在许多绝缘体中，微波频率声波的衰减是能量从声波转移到热声子的结果．声衰减与热导率之间存在着简单的关系：微波频率的声损耗随热导率而增加．锗和硅的热导率为 $k\sim12$cal/m·sec·K，其声衰减相当高，接近 20dB/cm．Al_2O_3，TiO_2，MgO 及其它氧化物是传播声波很有希望的材料，它们的衰减低得多，为 0.2—0.6dB/cm．氧化物的热导率也小得多，为 1—4cal/m·sec·K．

室温下测量许多材料的超声衰减证明，在良好的介质晶体中，Akhiezer 机理占优势．产生 Akhiezer 衰减是由于超声波的胁变场通过晶格非谐性修正了热声子的频率．超声损耗最低的材料是那些原子序数低、Debye 温度高的络合物结构的材料．黄玉($Al_2SiO_4F_2$)，绿柱石($Be_3Al_2Si_6O_{18}$)和电气石[$NaMg_3Al_6B_3Si_6O_{27}(OH)_4$]满足这些标准．已发现它们都呈现出非常低的损耗[5,6]．电气石是压电性的，由于其超声衰减低，已证明可用来制作高频换能器或表面波介质．

§3.5 热膨胀

往瓷杯里冲倒滚烫的热水，瓷杯破了，是一个人们所熟悉

的热震例子．热应力来自温度梯度造成的热膨胀差．这种应力与热膨胀系数 α 成正比，后者定义为：温度每升高一度每单位长度的长度变化量，$\alpha=\frac{1}{\Delta T}\frac{\Delta l}{l}$．鉴于胁变是二级张量而温度是标量，热膨胀系数也成为二级张量．正交、单斜或三斜晶系的晶体需要三个系数，三方、四方和六方的晶体需要两个系数，而立方和非晶形材料则要求一个系数．

MgO，BeO，Al_2O_3，$MgAl_2O_4$ 和 $BeAl_2O_4$ 的晶体结构都是以氧的密堆积晶格为基础，都呈现了相当大的热膨胀系数 8—10×10^{-6}/℃．温度效应增加了热振动，而在密堆积结构中，会导致原子相互间的振动，因为它们彼此紧密接触．敞形结构的情况就更为复杂，这里还会出现两种附加效应．原子会朝向结构中敞开空间作各向异性的振动，导致热膨胀系数低．因此，许多敞形结构氧化物具有小的热膨胀系数．象锂辉石（2×10^{-6}/℃）这样的化合物由于具有抗热震性而显得十分有用．其次，还存在合作旋转效应，导致热膨胀系数随温度迅速变化，如石英的情况．石英玻璃的膨胀率小（$<10^{-6}$/℃）是由于它的密度低，以及非晶形结构中不可能有协同旋转．

原子间力强与热膨胀低有关，而原子间力弱则与热膨胀高相关．许多结构包含有强键与弱键的混合，因而在某些地方原子紧密堆积，而在另一些地方却很松散，如图 3.4 的示意图所示．长度为 l_1 以及小热膨胀系数 α_1 的结构单元被一个大热膨胀系数 α_2 的软基体隔开．如果 l_2 是构造单元之间的距离，则整体热膨胀系数由下式给出

$$\frac{l_1\alpha_1+l_2\alpha_2}{l_1+l_2}$$

象这样的模型可用来预计层状及链状材料或非连锁化合物的相关热膨胀系数．α_1 和 α_2 的值可从其它材料估算出来．

从微观理解热膨胀的第二个重要概念是倾斜概念(见图3.4)．在敞形结构中，多面体可能转动，造成热膨胀系数异常大或异常小．其贡献为

$$\frac{1}{l}\frac{dl}{dT}-\tan\phi\frac{d\phi}{dT}$$

第一项与矩形本身的膨胀有关，第二项则与骨架的扭弯有关．在石英中，热膨胀一半以上的原因是由于ϕ角的减小．

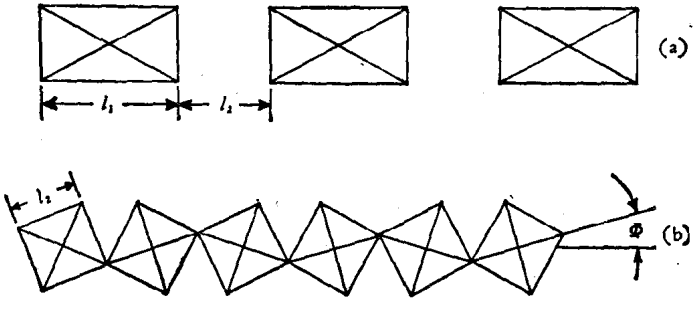


图 3.4　说明热膨胀的两个假想模型．(a)非连锁结构和(b)敞形构架结构

骨架型硅酸盐例如石英和方英石在室温下是一种部分塌陷的结构．在高温下，SiO_4四面体旋转为一个敞形的完全扩展的结构，经历了位移性相变．这些矿物由于四面体的累进旋转呈现出高的热膨胀初始速率．在刚刚低于转变温度时，热膨胀系数甚至更大，随后，当达到完全扩展的结构时，突然下降到几乎为零．定量计算表明[8]，石英的热膨胀主要是由于四面体旋转，而热运动只有少量的贡献．

体膨胀率等于线膨胀系数的总和．对于β-锂霞石$LiAlSiO_4$，该系数为$\alpha_a=\alpha_b=7.8\times10^{-6}K^{-1}$，$\alpha_c=-17.5\times10^{-6}K^{-1}$．体膨胀率为$-1.9\times10^{-6}K^{-1}$，这是加热时反而变得更致密的少数几种材料之一．$\beta$-锂霞石具有类石英结构，由

铝离子取代硅离子，而锂离子占据了 c 轴沟道上4或6重配位的位置．其异常的热膨胀行为是由于锂离子在4和6重位置上的重新分配引起的．随着温度增加，6重配位 Li^+ 离子的数目增多，单胞体积减小．计算表明，直到1000°C时所观察到的膨胀行为可以由10—20% 的锂离子从4重位置转移到6重位置来解释．

表 3.2　铁板钛矿结构的热膨胀系数

（所有系数的单位为 $10^{-6}/°C$）

	α_a	α_b	α_c	参 考 文 献
Al_2TiO_5	9.5	19.0	−1.4	Cartz[9]
Fe_2TiO_5	10.9	16.3	3.0	Cartz[9]
$MgTi_2O_5$	12.0	12.0	2.0	Bush and Hummel[10]

层型与链型结构常常呈现出高度各向异性的热膨胀系数．铁板钛矿结构包含沿着 c 方向的 TiO_6 八面体链，即由高度畸变的 Al 多面体联结在一起的链．Al—O 键长在 1.84 和 2.14Å 之间．在垂直于 Ti—O 链的 a—b 面，其热膨胀系数最大（见表 3.2）．随着温度升高，链扭曲并分开，但没有明显加长．a—b 面上最大的 Al—O 键长相应于该平面上热膨胀系数最小．因而，随着温度的升高，键长变得更加等同了．

钛酸铝、钛酸铪和一些其它氧化物在某些方向上具有负的热膨胀系数．热膨胀的各向异性可以用配位多面体的畸变解释．随着温度的升高，原子移位，使得畸变最小，正如在 β-锂辉石（$LiAlSi_2O_6$）和 Al_2TiO_5 中已证实的那样．这些氧化物的陶瓷样品呈现出异常低的用膨胀计测定的膨胀率和低的机械强度．这两种性能都是由热膨胀各向异性所造成的晶粒间微破裂引起的．

Megaw[7]曾经证实，α 与键强度的平方成反比．表 3.3所示出的实例表明，乘积 αq^2 大体上是一个常数．正如 Pauling 定律所指出的，键强度定义为价数除以配位数．有理由预计，键较强的材料膨胀系数较小．这一点解释了通常所作的观察，即高熔点的材料 α 值低．所有材料在熔化之前约膨胀 15%。

表 3.3 键强度 q 与热膨胀系数之间的关系[11]

	q	α	αq^2
CsCl	1/8	53×10^{-6}	0.97×10^{-6}
NaCl	1/6	40×10^{-6}	1.11×10^{-6}
CaF_2	2/8	19×10^{-6}	1.19×10^{-6}
CuBr	1/4	19×10^{-6}	1.19×10^{-6}
MgO	2/6	10×10^{-6}	1.11×10^{-6}
ZrO_2	4/8	4.5×10^{-6}	1.12×10^{-6}

虽然 α 主要取决于键强度，但在类质同晶型晶体间也有所不同．例如，具有岩盐结构的碱金属卤化物的热膨胀系数从 NaF 34×10^{-6}/℃ 到 LiI 56×10^{-6}/℃．半径比看起来相当重要，因为对于半径比 r_+/r_- 小的 LiI, LiBr, LiCl, NaI 和 NaBr 来说，α 最大．阴离子-阴离子的排斥力使结构松散，导致膨胀更容易．Khan[12] 曾经讨论了离子大小对热膨胀的影响．

在分子晶体中，热膨胀系数同样受几何因素的强烈影响．叠氮化铅 $Pb(N_3)_2$ 是军事上和工业应用上相当重要的一种初级炸药．当它以斜方 α 形存在时，线性的 N_3^- 叠氮化物离子排列在垂直于 a 轴的薄层上．这些层被与八个叠氮化物基团成键的 Pb^{2+} 离子所分开．在(001)薄层中，叠氮化物离子几

乎与 b 平行并由铅原子端对端联结起来组成链. 因此，叠氮化物基团随温度升高的旋转将使沿着 a 和 c 的热膨胀增强，但不增强沿 b 的热膨胀. 沿着垂直于薄层的 a 方向预计膨胀最大，因为层间成键弱. 膨胀系数的预期大小为 $\alpha_b<\alpha_c<\alpha_a$，这正是观察到的顺序. 所测得的数值[13]为 $\alpha_a=5.7\times10^{-5}$，$\alpha_b=0.3\times10^{-5}$，$\alpha_c=1.4\times10^{-5}K^{-1}$.

在层状晶体中，垂直于层的方向热膨胀最大，而在碳氢化合物及其它平面分子晶体中，垂直于分子方向的热膨胀最大. 结晶苯(−193到−3℃)平行于 a，b 和 c 斜方轴的膨胀系数分别为 11.9，10.6 和 22.1×10^{-5}/℃. 苯中的 C_6H_6 分子处在接近于与最大膨胀方向垂直的(001)面上. 萘($C_{10}H_8$)与蒽($C_{14}H_{10}$)的情况也是一样. 小分子的晶体比起它的较大分子的同系物热膨胀更厉害. 苯、萘和蒽的平均热膨胀系数分别为 14.7，12.7 和 8.0×10^{-5}/℃[2].

在铁磁 Curie 点以下一段很宽的温度范围，因瓦镍铁合金的热膨胀系数接近于零. 磁感应的收缩抵消了正常的热膨胀，从而产生了这一有用的效应. 刚刚高过 T_c，磁膨胀就降到零，这时磁的短程有序消失了. 因此，磁膨胀的温度依赖关系与由原子振动振幅增大而引起的热膨胀符号相反. 磁贡献取决于磁交换相互作用的类型以及磁有序的程度. 铁磁交换相互作用使磁弹性收缩格外强烈，因为铁磁有序消除了原子间的 d 电子成键. Pauli 不相容原理排除了两个平行自旋的半满填轨道间电子的转移. 在低温下，铁磁有序完整，不存在 d 电子成键，扩大了原子间距离. 随着温度升高，热振动连同磁无序一起增大了. 由振动增加所引起的晶格膨胀被 d 电子成键增强所导致的收缩所抵销. 其净结果是获得一种热膨胀很低的材料. 可以调整合金组分来达到完全的补偿. 反铁磁的相互作用一般增强了 d 电子成键.

用组分来改变热膨胀系数已用于强化多晶陶瓷体．曾采用高温下形成固溶表面层在化学上强化氧化铝及其它耐高温氧化物．如果表面层的膨胀系数低，内部要比表面收缩得更厉害，使表面层处于压缩状态．通过消除由热膨胀的各向异性所产生的局部应力可进一步改进材料的机械性能．在高温下烧结时，无规取向的各向异性陶瓷晶体存在小的应力．不过，在冷却过程中，个体晶粒在高热膨胀方向上收缩较多，引起了晶粒边界的局部应力．选择热膨胀各向同性的固溶体组分可以消除这种效应．

§3.6 扩　散

热容及其它大多数体性质对缺陷浓度不敏感，但这一情况对于扩散这样的输运性质就不一样．扩散经常控制着固态反应，在许多化学和冶金问题上十分重要．扩散系数 D 与扩散原子流及浓度梯度有关．D 对温度极端敏感，因为大多数扩散过程是热激发的．温度升高时，热振动振幅加大，产生原子迁移和扩散，通常以图3.5中示出的一种过程进行．金属中的循环与交换机制比离子固体中的更显著，因为相邻阳离子与阴离子的交换需要很大的能量．空位和填隙过程比交换过程所需的能量少，因为这里只有一个原子误位，而不是两个或两个以上原子．经由空位的扩散要求有一个邻近的晶格空位，因此趋向于比填隙机制速度慢．原子的大小十分重要，许多金属中小的原子如氢原子和碳原子经由填隙格位快速扩散．因此，D 取决于扩散原子和基质晶格的性质．要快速扩

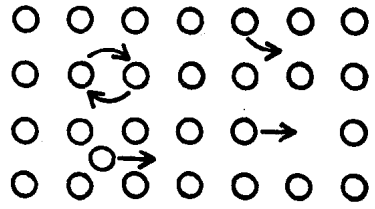


图3.5　四种扩散机制：离解、交换、空位和填隙

散，基质晶格必须提供合适的填隙格位，而格位间的"颈缩"不应当过量．从上述观点看，沸石十分理想，它有许多由敞开沟道连接的空穴，使它在离子交换中很有用．

许多有意思的现象涉及在温度梯度、浓度梯度、机械应力或电场驱动力下，原子由一个位置向另一个位置移动．烧结和晶粒生长是受扩散控制的过程，而离子电导率、金属氧化、高温蠕变以及玻璃中的介质损耗也是这么一种过程．

在化合物中，不同的离子常常以很不相同的速率扩散，尽管电中性要求扩散速率必须偶合．图 3.6 示出简单氧化物的扩散系数．热振动帮助扩散使 D 随温度升高而加大．多价态过渡金属由于缺陷的重要作用具有高的扩散速率．大的氧离子扩散系数小，只有含有阴离子空位的钙稳定的氧化锆除外．

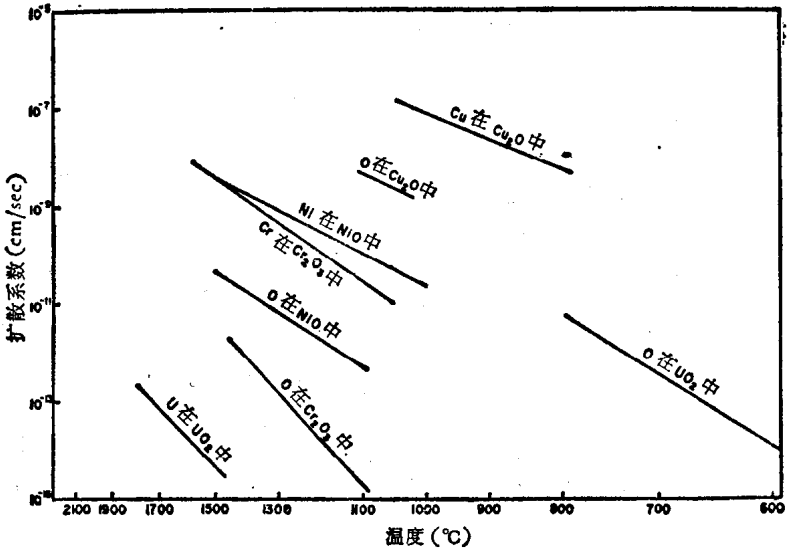


图 3.6　几种氧化物中阳离子和阴离子的扩散系数．一般说来，阳离子比氧扩散快，尽管也有一些例外，例如沥青铀矿的情况[14]

大部分实用材料是多晶的而不是单晶的．金属和陶瓷材料通过减小其微晶之间的孔隙空间使材料尽可能致密可以改进其机械强度及其它一些性能．在烧结过程中，控料温度有时也使用压力来使颗粒粘接在一起．随着对扩散过程重要性的认识，在过去十年中，对烧结过程的理解也有了迅速的进展．目前，已能够制备出许多百分之几理论(单晶)密度之内的多晶体，并发展出新的产品，如 Lucalox 烧结刚玉，即一种透明的刚玉陶瓷[14]．

大部分陶瓷是不透明的，因为内中的孔隙会散射光．控制烧结过程可以消除孔隙，使氧化铝陶瓷透过90% 的入射光．基于透明氧化铝的化学惰性和高熔点，发展出了一种新的高强度的钠蒸气灯，它的光谱连续，发光效率大大优于白炽灯和荧光灯．不过，无孔隙的氧化铝并不是完全透明的，因为每个晶粒都是双折射的，每个晶界都是一种散射光的界面．

烧结过程分几个阶段进行：(1)无规则形状颗粒被弄圆，(2)颗粒之间颈缩，(3)颈部加宽，(4)晶粒生长．烧结过程中孔隙变小，最后有一些孔隙被俘陷在个体晶粒内．

在理解和控制烧结过程上有两个关键要点：第一，表面能是烧结过程赖以进行的驱动力．表面自由能最小可由表面积最小做到．因此，烧结各个阶段中每个阶段相当于表面积的一次减小，首先在颗粒的形状上，然后是孔隙的体积，最后是晶粒的体积．高度弯曲的面积例如颗粒间的颈部比其它区域生长得快，因为它的表面积大．

第二，空位在孔隙处产生并扩散到晶粒边界．与此同时，原子沿相反方向扩散，减小孔隙大小．烧结从根本上说是一种控制扩散的过程，这里扩散系数以及孔隙与晶粒边界间的距离极为关键．

要缩短烧结时间，减小颗粒大小极有助益．晶粒小，孔隙

与晶粒边界之间的扩散距离更短. 因此, 烧结时间与颗粒体积成正比.

结晶化学对控制扩散系数很有帮助. 快速烧结要求扩散系数大, 但是应当认识到全部原子都必须迁移. 因此, 最重要的扩散系数是那些最小的扩散系数, 即限制速率的系数. 在氧化物和类似的材料中, 阴离子的扩散系数通常最小, 因为一般阴离子比阳离子大. 引入阴离子空位可以增加阴离子扩散. 要做到这一点有几种办法. 用较低价的阳离子(把 Li_2O 加入 MgO 中)或较高价的阴离子(把氧加入氟化物中)来掺杂材料是两种化学的方法. 在固溶体中加入 0.1% 的 MgO 可以把氧化铝烧结到理论密度. 另一种有关的方法是在还原气氛下加热材料.

固体中原子的迁移可以由光和红外辐照激发[15]. 用高功率激光器控制扩散过程在某些系统中可能是定向的, 这是一种可以用于某些用途的效应. 例如, 用激光激发声子来排出杂质可获得超高纯度. 激光激发的扩散也可以用来获得复杂的掺杂剂分布截面, 它通过调节入射激光束的波长、方向和强度做到. 受激扩散要求高功率密度, 例如由 Q 开关红宝石激光器所提供的激光.

要参与定向扩散, 声子必须具有适合于诱发相邻原子反向运动的波矢和分支. 声子由 Raman 散射过程或由缺陷或杂质的光子吸收产生. 内部的体损伤(如气泡生成和损伤痕迹)可归因于这一过程. 在玻璃、红宝石及其它固体激光器材料中, 损伤发生在接近 $10^{10}W/cm^2$ 的功率密度. 由光束产生的点缺陷一起扩散形成长的微裂缝. 色心的重新取向是第二种例子. 在掺杂钠的 KCl 中, F_A 中心包括 F 中心邻近的 Na 取代的杂质. 在低温下, 色心可以用激发适当的声子重新取向.

§3.7 离子电导率

在陶瓷中，与离子运动有关的电导率可能超过电子电导率几个数量级．扩散与离子电导率(σ)的关系由 Nernst-Einstein 方程表示

$$\sigma=\frac{Dnq^2}{kT}$$

式中 n 为每单位体积的电荷载流子数，q 为每个离子的电荷，k 是 Boltzmann 常数，T是绝对温度．扩散系数(D)一般是指那些运动较快速的离子，但在应用这个关系式上有许多含糊之处，特别是在直流测量的情况下．扩散一般是由于离子移动到邻近空位发生的．对于那些化学计量比的化合物，空位浓度和离子电导率非常小，虽然适当的掺杂会使两者增大．

杂质及其它一些缺陷通常在电解导电中起着决定性的作用．食盐晶体中的可移动电荷可以是填隙离子 (Frenkel 缺陷)或空位(Schottky 缺陷)．当一个邻近的离子移动进来把空位填满时，空位的位置就改变了．KCl 中存在着阳离子和阴离子两种空位，因此 Schottky 缺陷占优势．而在 AgCl 中，某些 Ag^+ 离子占据了填隙位置，产生正的 Frenkel 缺陷和负的 Schottky 缺陷．

冰里面的电荷由流动的质子输运．冰结构中每一个水分子被四个邻近的分子所围绕，距离为 2.76Å．氢原子靠近连接相邻氧原子的连线，距一个氧原子较近，距另一较远．其距离大约为 1.0 和 1.8Å．两个中性条件在正常情况下是可以满足的．第一个条件是水分子在其每一个氧附近有两个氢时，通常是完整和呈中性的．第二个条件与氢键网络的完整性有关．一个而且仅仅一个氢原子连结任何两个邻近的氧离

子．不论违背哪一个中性法则，都将产生电激活缺陷．

图 3.7 示出冰中几种电激活缺陷．一个分子的转动造成了一对缺陷：正成键缺陷即同一个键上有两个氢原子与负成键缺陷即同一个键上没有氢原子．正与负可以分开并通过邻近分子的连续转动在晶体中移动．当质子由一个分子转移到另一个分子时，出现了其它两种缺陷，生成了正的水合氢离子 H_3O^+ 和负的羟基 OH^-．水合氢离子通过给邻近的分子送出一个质子而移动；而羟基则通过从邻近的水分子捕获一个质子而移动．

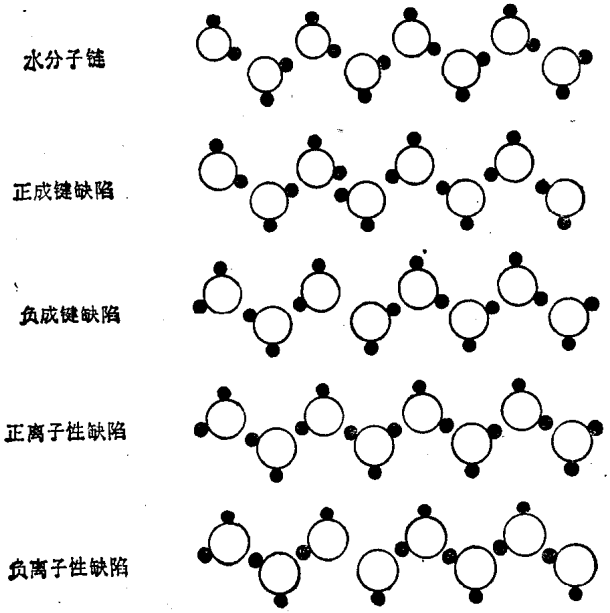


图 3.7　冰中的分子链和四种类型的电激活缺陷

水合氢离子和羟基离子的运动使分子逆着场取向，其分子偶极矩与外加场反平行．移动成键缺陷使分子偶极子与场平行．纯冰的极化主要由成键缺陷支配，因为它们比离子性

缺陷多得多．成键缺陷浓度大约为 10^{-6}．

纯冰中直流电荷的输运大体由成键缺陷和离子性缺陷平分．离子性缺陷数目较少，但迁移率较高．每一种类型缺陷携带大约一半的电子电荷[16]．

石英具有相对敞形结构，其沟道沿三方 c 轴，引起了电导率的各向异性．在垂直于 c 轴的方向，石英是一种良好的绝缘体，但在平行于 c 轴的方向，很容易出现电解性质的传导．离子传导可能包括已在结构中的杂质离子或有意引进的外来离子．在 250°C 下，Na^+ 离子很容易从钠汞齐阳极输运过晶体，但 K^+ 离子从钾汞齐阳极穿过晶体就不那么容易．扩散的激活能随离子半径逐步增大，从 Li^+(0.6Å 半径)的 18kcal/mol 到 Cs^+(1.7Å)的 33kcal/mol．当离子大小超过沟道直径时，要穿过 c 轴沟道变得格外困难．石英中 Ag^+ 离子的行为特别有趣，因为它留下了可见的银淀积．观察到平行于 c 轴的类螺纹生成物以及垂直于 c 轴的薄层[17]．

§3.8 离 子 开 关

呈现双稳态开关的材料要满足三个基本要求[18]：(1) 电导率随温度增加，(2) 初始电导率足够大，能在合适的电场下产生局部加热，(3) 加热促使一种可逆的结构或组分变化，从而产生导电态．电子开关已是人们熟知的，但也有报道过 AgI，$NaBr\cdot 2H_2O$[1] 和 $SnCl_2\cdot 2H_2O$ 的离子阈值开关[19]．

碘化银的离子电导率在六方-立方相变时突然增大了几乎三个数量级．在小的外加电压下，温度缓慢上升到 146°C 相变温度，在相变点迅速形成高温相的丝极(filaments)，电阻快速降低，于是电压突然下降形成了开关．电流-电压这一特性的重复性很大程度上取决于重复频率．

1) 原文为 $CuBr\cdot 2H_2O$，疑系 $NaBr\cdot 2H_2O$ 之误——译者注．

$NaBr \cdot 2H_2O$ 晶体在 51℃ 脱水也产生开关作用. 在相变附近,脱水丝极用 NaBr 在水中的导电溶液装满,使电导率增加. 当电场减小,晶体重新变成最初的高电阻态.

开关作用可在熔化过程中出现,如氯化亚锡二水合物. 该化合物在 38℃ 熔化,没有脱水,成为导电液体. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 的开关行为比 $NaBr \cdot 2H_2O$ 的可重现性大,因为变换中没有失水.

§3.9 超离子导体

有一些固体的离子电导率与液体差不多. 在室温下,含水电解质的电导率接近 $1\Omega^{-1}cm^{-1}$,而无含水电解质一般稍低些. 两种最好的固体离子导体是 $RbAg_4I_5$ 和 $NaAl_{11}O_{17}$,它们具有相当敞形的结构,其中阳离子能很快扩散. 这些化合物的室温电导率在 10^{-1} 与 $10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 之间. 阴离子也会扩散,不过困难较大,因为阴离子较大. 在 1000℃ 下,快速移动的氧离子使 ZrO_2–Y_2O_3 系统中缺陷固溶体电导率增大,高达 $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$.

超离子导体呈现非常高的离子电导率,而电子电导率则小到略而不计. 表 3.4 列出三组主要的超离子导体. 卤化银组的特征是阳离子无序,就象 β- 氧化铝的结构. 在这两组中,单价阳离子 Ag^+, Na^+, Cu^+ 特别活动. 在缺陷稳定的氧化物组中,氧是传导离子. 在钙稳定的氧化锆中,钙将大量的阴离子空位引进氧化锆,如分子式 $Ca_x^{2+}Zr_{1-x}^{4+}O_{2-x}^{2-}\square_x$.

接近室温时, $RbAg_4I_5$ 的离子电导率约比 NaCl 大 17 个数量级. 由于在超离子导体熔点以下就能很好达到高的电导率,所以激活能很小. 这样的材料含有大量流动的电荷载流子,它与温度无关. 在普通离子化合物中,Schottky 缺陷或 Frankel 缺陷是产生离子电导率的主因,因此电荷载流子数

表 3.4 超离子导体[20]

卤化物和硫属化物		
α-AgI	Na_2S	KAg_4I_5
α-CuI	Ag_3SBr	$CsAg_4I_5$
α-Ag_2Te	α-Ag_3SI	$NH_4Ag_4I_5$
α-Ag_2Se	α-Ag_3HgI_4	$RbAg_4I_5$
α-Cu_2Se	$Ag_4HgSe_2I_2$	

β-氧化铝 $A_2O\cdot nM_2O_3$
A=Na, Rb, Ag, K, Li, Tl
M=Al, Ga, Fe^{3+}
n=5—11(整数)

缺陷稳定的陶瓷氧化物	
$CaO\cdot AO_2$	A=Zr, Hf, Th, Ce
$M_2O_3\cdot ZrO_2$	M=La, Sm, Y, Yb, Sc

目不大,并与温度有关. 而超离子导体中不仅载流子数目大,且平均自由程可能也大. 在稳定的氧化锆组中,流动的氧离子以一种协同的机理输运过多个原子间距,而普通的离子导体的自由程则只是在邻近离子间的一次"跳跃".

有几种卤化银是优良的固体电解质,其电导率接近液体电解质. 银离子占据由共面阴离子多面体组成的相互连接的通道. 多面体的数目超过流动阳离子的数目.在 α-AgI 及其它基于碘原子的体心立方排列的电解质中,阴离子组成共面四面体的通道. α-Ag_3HgI_4 结构由碘原子的面心立方排列与银离子组成,后者通过共面八面体和四面体组成的通道流动. 在较为复杂的 $RbAg_4I_5$ 和 $[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$ 结构中[21],通道由共面四面体组成;而在 $(C_5H_5NH)Ag_5I_6$ 中,银离子占据碘八面体和四面体的沟道. 在低温下,Ag^+ 占据了三个结晶学独立位置中的两个,第三个格位是空的. 在室温下,所有这

三个位置都是部分占据的，这表明电导率涉及银离子热激发进入空的多面体中.

Rice 和 Roth[20] 近来发展了超离子导体的一种理论. 依照他们陈述的模型，离子可以从静止的基态越过阈值能量激发到离子可流动的激发态连续区. 激发具有特征寿命 τ，它与离子的速度 v 和平均自由程 l 的关系为 $l=v\tau$.

Van Gool 和 Bottelberghs[22] 曾描述了异常快速扩散的畴模型. 畴模型的基本概念可以由 $Na_2O\cdot 11Al_2O_3$ 有时称为 β-氧化铝来阐明. 它的结构由 Na—O 层隔开的尖晶石型层组成. 氧原子的作用是作为尖晶石单元之间的隔离物，因为钠原子容易流动(见图 3.8). 钠离子位于两个不同的位置. 当 Na 处在其中一组位置或另一组位置时，会形成两种不同的结构. 静电计算表明，两种结构的能量差很小，表明材料中畴变动的可能性. 邻近 Na^+ 离子的协同位移引起畴壁的运动，即产生超离子电导性的一种可能机理.

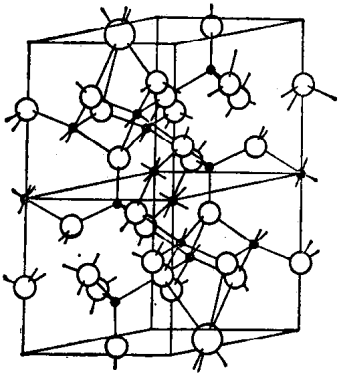


图 3.8 β-氧化铝半个单胞的透视图. 大圆代表 Na 原子，小圆代表氧原子，黑点代表铝原子

§3.10 固态电池组材料

核动力的出现、即将来临的内燃机更换、以及生物工程的应用都面临着需要电化学动力源，即具有高功率密度和高能量密度的小型固态电池组. 减轻重量对于电池的移动应用十分重要，因此元件重量轻更为可取. 当然，最首要的是高离子电导率.

电池组的电解质应当是良好的离子导体又是优良的电子绝缘体．展望未来，显然将选择敞形结构的材料，以促进快速离子扩散．它们可能是，一维沟道如钨青铜、绿柱石或石英；二维的宽间隔层如石墨、氮化硼或 β-氧化铝；或三维的相互连结的沟道如沸石或某些硼化物．

在钠-硫蓄电池中，用 β-氧化铝陶瓷将熔融钠与熔融硫隔开．整个反应（$Na+xS \longrightarrow NaS_x$）产生了高于 2 V 的电池电势，在能量与重量比上大大优于铅硫酸蓄电池．

固态电池组的电极不但必须是优良的离子导体，也应当是良好的电子导体．钨青铜看来特别引人瞩目，因为它是一种离子可在其内扩散的敞形结构，而钨离子的混合价又促使了电子的快速转移．

§3.11 照相过程

照相过程与超离子电导率密切相关．光使溴化银转变成黑色的金属银颗粒．当光照射到底片上时，产生了电子-空穴对．在成像力的作用下，快速流动的电子运动到金属银核粒，于是微小的金属颗粒变成带负电．带负电的核粒在溴化银晶体内建立了静电场，使 Ag^+ 离子朝金属漂移．当它们与金属相遇，阳离子中和了负电荷，中性的银原子被加到金属核粒上，使核粒生长．AgBr 中的银离子容易移动，因为阳离子是无序的，其中大量的银原子处于填隙位置．光照产生的空穴缓慢地漂移到 AgBr 晶体的表面，在这里溴化物离子被中和而析出溴分子．

卤化银照相和电子照相过程（例如氧化锌电子照相系统）中，光敏作用十分重要．在光谱敏化过程中，用染料与固体接触，产生了有用的光电或化学效应[93]．用染料敏化的固体可以显示出色彩，尔后可以用在视象管及其它光电器件中．

在 Ge, Se, TlCl, CdS, ZnO 及其它许多光电导元件中都观察到染料的光谱敏化作用. 不同类型的染料如阴离子染料(荧光黄,曙光红)、阳离子染料(孔雀绿,洋红)和中性染料(叶绿素、酞花青)都会产生电效应. 为了得到良好的敏化活性,染料必须牢牢地吸附在固体表面上. 吸附条件以及厚染料层的行为与光致电离染料的再生表明,在染料光电导体系统中,电荷转移是起支配的机理. 固体中产生自由电子或空穴可看成染料吸收光子的结果. 染料与光电导体电子能级的相对位置是光敏作用的关键特征. 当染料的最低空能级处于光电导体导带以上时,发生了电子转移. 染料吸收了光子,使一个电子跃迁到激发态,该电子随后又注入到固体的导带. 当染料的最高占据能级在半导体价带之下时,发生了空穴转移. 在敏化光效应中,电荷载流子的符号一般与固体的内禀光效应的载流子符号相同.

§3.12 温差电材料

已发现温差电材料有各种各样的应用,如致冷器、辐射热温差电堆、油燃烧炉发生器、太阳能转换器与湿度计等. 所有这些器件都涉及到热能转变为电能或电能转变为热能的过程[24]. 新的更多的应用期待着具有更高温差电性能系数材料的发现,该性能系数为 $z=\alpha^2\sigma/K$. 式中 σ 和 K 分别为电导率和热导率,α 是 Seebeck 系数[1],即由两个导体结面之间温度差所产生的电势差.

业已发现,半导体的 Seebeck 系数大于 1 mV/℃,因此在作为温差电元件方面胜过金属. 在非本征区工作的半导体,乘积 $\alpha^2\sigma$ 最大,室温下其带隙至少是 $6kT$, 0.15 eV. 载流子迁移率和有效质量应是高的,而热导率的晶格分量应是低的. 采

1) Seebeck 系数即温差电动势系数——译者注.

用重元素和固溶体以促进声子散射可以做到后一点．基于碲化铋(Bi_2Te_3)的合金呈现出了高的热电性能系数．这对材料要耐高温也十分有利，因为系数高要求结面间的温差要大．

§3.13 热离子材料

加热的阴极发射出电子产生发射电流，该电流可以收集并进行测量[25]．功函数是逃逸能量的量度．许多电子学应用上希望功函数低．元素之中容易电离的碱金属的功函数特别低，接近2eV．然而，这些金属不是十分稳定，长期以来已在寻求其代用品．

稀土硼化物是较有希望的取代品，特别是 YB_6 和 LaB_6，

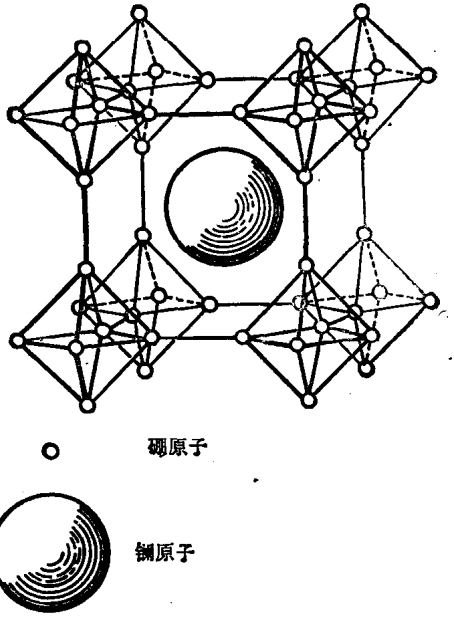


图 3.9 若干六硼化物具有 LaB_6 的结构，其中镧原子占据相互连结硼八面体中心的立方-八面体空隙

它们可在高功率发生器装置中作为阴极用. 六硼化物的功函数低(大约 2.5eV), 在离子轰击与高电场下, 在 1500°C 高真空与低真空下都很稳定. 金属镧不具有低的功函数, 而且相信 La 给出电子到硼络合物(见图 3.9), 加热时这些电子又迅速从络合物中被赶出. LaB_6 比其它稀土硼化物具有较低的功函数, 因为其外层电子是 d 和 s 电子, 而不是 f 电子, 所以较容易电离.

参 考 文 献

[1] Lonsdale, K., "Crystals and X-Rays", Princeton, N. J. D. Van Nostrand Co., 1949.

[2] "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. III, Birmingham, England, Kynoch Press, 1962.

[3] Brillouin, L., "Wave Propagation in Periodic Structures", New York, Dover Publications, 1953.

[4] Fleury, P. A., In: Cross, L. E. (Ed.), "Phase Transitions-1973", p. 195, New York, Pergamon Press, 1973.

[5] Oliver, D. W., Slack, G. A., *J. Appl. Phys.*, **37**, 1542 (1966).

[6] Lewis, M. E., Patterson, E., *J. Appl. Phys.*, **44**, 10 (1973).

[7] Megaw, H. D., *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1007 (1971).

[8] Taylor, D., *Min. Mag.*, **38**, 593 (1972).

[9] Cartz, L., In: Vahldiek, F. W., Mersel, S. A. (Eds.), "Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds", Vol. 1, p. 388, New York, Plenum Press, 1968.

[10] Bush, E. A., Hummel, F. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 388 (1959).

[11] Megaw, H. D., *Z. Krist.*, **100**, 58 (1938).

[12] Khan, A. A., *Acta Cryst.*, **A30**, 105(1974).

[13] Mauer, F. A., Hubbard, C. R., Hahn, T. A., *J. Chem. Phys.*, **60**, 1341 (1974).

[14] Burke, J. E., *Science*, **161**, 1205 (1968).

[15] Franklin, W. M., Sangupta, P., *Trans. I. E. E. E.*, QE-**8**, 393(1972).

[16] Onsager, L., *J. Chem. Phys.*, **50**, 1089 (1969).

[17] White, S., *Nature* (London), **225**, 375 (1970).

[18] Cook, E. L., *J. Appl. Phys.*, **41**, 551 (1970).

[19] Ogorelec, Z., *Sol. State Commun.*, **14**, 65 (1974).

[20] Rice, M. J., Roth, W. L., *J. Sol. State Chem.*, **4**, 294 (1972).

[21] Geller, S., *Science*, **176**, 1016 (1972).

[22] Van Gool, W., Bottelberghs, P. H., *J. Sol. State Chem.*, **7**, 59 (1973).

[23] Meier, H., *Photochem. and Photobiol.*, **16**, 219 (1972).

[24] Goldschmidt, H. J., Applications of Thermoelectricity, London, Methuen and Co., 1960.

[25] Samsonov, G. V., "High Temperature Compounds of Rare Earth Metals with Nonmetals", New York, Consultants Bureau, 1965.

第四章　铁电体及其它铁性材料[1)]

电介质极化起源于若干原子机制[1]. 对固体外加一电场时,电荷位移,产生了极化. 场感应的偶极矩 p 与局部电场 E_{loc} 成正比

$$p=\alpha E_{loc}$$

总极化率 α 可写成代表对极化最重要贡献的四个项的和

$$\alpha=\alpha_e+\alpha_i+\alpha_d+\alpha_s$$

电子极化率 α_e 产生于原子的电子云相对于原子核的位移. 如图 4.1 所示,带负电荷的电子反平行于场移动,形成平行于场的电偶极子. 由于所有的固体都由原子组成,在所有的固体中电子极化率都对极化作出贡献. 某些材料(如金刚石)中,电子极化率是极化的最首要贡献,因为这里没有离子极化率与偶极子极化率的贡献.

离子极化率 α_i 产生于正离子与负离子的相对运动. 阳离子平行于局部电场移动, 阴离子则沿相反方向移动. 可以预计,碱金属卤化物及其它离子固体中,这种贡献最为主要.

某些分子固体含有永久性电偶极子. 在电场下, 偶极子会改变取向. 许多氢键固体呈现出偶极子极化率 α_d, 它是一种与温度密切相关的、质子转换位置的效应.

空间电荷极化率 α_s 来自电介质中流动的电荷载流子. 流动的阳离子聚集在阴极附近,而阴离子聚集在阳极附近,使电场畸变, 增大了固体的电容. 良好的离子导体表现出明显的空间电荷效应. 有时杂质对 α_s 也作出重要贡献.

1) 铁性材料这里指铁电、铁磁和铁弹等材料——译者注.

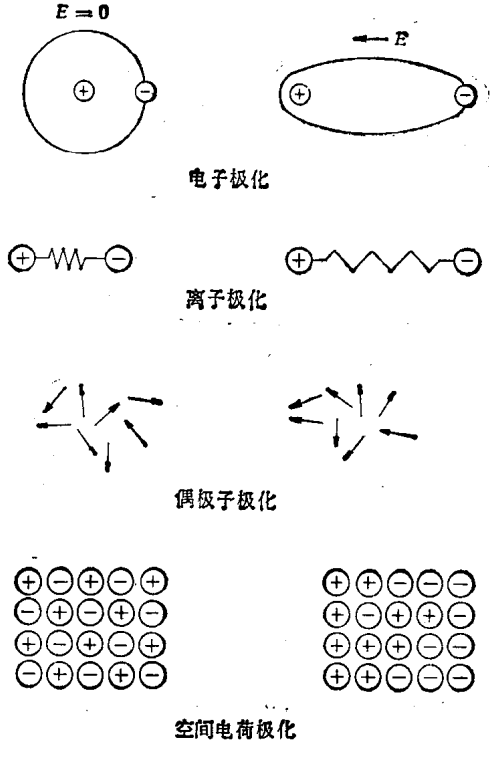


图 4.1　电极化的四种原子贡献[1]

四种类型的极化率有着不同的频率依赖关系. 它们对低频极化都有贡献,但在大多数绝缘体中,空间电荷电流则跟不上射频场. 在出现转动共振谱和弛豫谱的微波范围, 偶极子的贡献大大减低. 在红外区,离子极化率消失,而电子极化率则在可见光直到紫外波长都继续存在. 介电常数随频率的增加而减小,在紫外和 X 射线区接近于 1.

§4.1　极性晶体和热电性

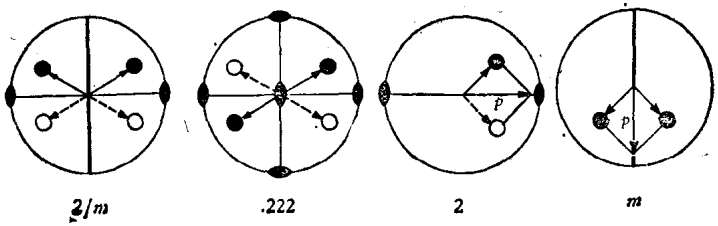
热电晶体只含有唯一一根极轴——即不由对称性及其它

任何方向甚至是反平行方向相关的矢量方向．这种晶体具有一种"内在"的自发极化 P_s．一般说来，P_s 随温度而变化，产生热电系数 π，定义为 $\Delta P_s=\pi\Delta T$．热电效应已在红外探测器中获得了应用．

从结晶学点群的立体示意图可以看出对称性对热电性的限制(见图 4.2)．取一个一般点，用群的对称元素进行操作，给出一整套的等效点．把原点与每一点连接，可给出一套代表偶极子构型的矢量．这些矢量的和表示了宏观的极化．32 种点群中只有 10 种获得非零极化，即只有唯一一根极轴的 10 种热电点群．除了两种点群(1 和 m)外，所有点群中的宏观极化矢量平行于旋转轴取向．在点群 $6mm$, $4mm$, 4, $3m$, 3 和 $mm2$ 中，旋转轴选择 c 轴方向；而在单斜点群 2 中，选择 b 轴方向．

最简单的热电晶体也许是纤锌矿，即六方的 ZnS(见图 4.3)，其晶类为 $6mm$，其中极轴和 P_s 平行于 c 轴，即六重对称轴．根据结构可以估计纤锌矿自发极化的符号和量值[9]．纤锌矿的结构可看成由正的(锌)离子和负的(硫)离子各层交迭堆垛而成，各层的正或负离子数目相等，并垂直于 c 轴堆积．由于各层的离子全是正离子或者全是负离子，因此图 4.3(b)和 4.3(c)的极性链可以用来计算 P_s．计算 P_s 时，可选择晶体的中性部分，每个分子的偶极矩 p 由 $p=1/n\Sigma_i q_i r_i$ 计算．式中 n 是分子的数目，q_i 和 r_i 分别为第 i 个离子的电荷和位置矢量．对电荷的中性集合 ($\Sigma_i q_i=0$) 来说，原点的选择并不重要，但 p 却取决于晶体的边界．如果样品象图 4.3(b)那样端接，看来这是最可能的情况，则 $p=+q(1/2-u)c$．从图 4.3(c)的端接情况则得出 $p=-quc$，这里对正四面体来说，位置参数 u 为 3/8．因此，在自发极化与结构的关系上，表面层的性质十分重要．构型(c)似乎要比构型(b)的可能

性小，因为在(b)中每个表面原子由三个键与晶体连接，而在(c)中却只有一个键.



2/m　　.222　　2　　m

图 4.2　三种单斜和一种斜方点群的偶极子构型. 在有对称中心的点群如 $2/m$ 中，每一个偶极子由一个大小相等但方向相反的偶极子所抵销. 这些点群就既不是热电性的，也不是压电性的. 偶极子抵消的情况也出现在某些非中心对称的点群如 222 中。这些点群一般是压电性的，但不是热电性的. 在点群 2 和 m 中，偶极子不会抵消，这种晶体就既是压电性的，又是热电性的. 在点群 2 中，净自发极化一定沿着旋转轴的方向. 在点群 m 中，P_s 处在镜面的某一个地方

自发极化与每个分子偶极矩的关系由 $P_s=Np$ 表示，这里 N 是每单位体积的分子数. 由于体积为 $\sqrt{3}a^2c/2$ 的单胞有两个分子，假定图 4.3(b) 的端接是正确的，自发极化为 $P_s=4q(1/2-u)/\sqrt{3}a^2$. P_s 难以直接测量，但已测量了许多极性晶体 P_s 随温度的变化，即热电效应. 就纤锌矿来说，热电系数 π 将取决于 q，u 以及点阵参数如何随温度而改变. 业已发现，热膨胀可以对电气石和酒石酸钾钠的大部分热电极化作出解释.

热电晶体可用来作红外辐射探测器. 纯电容型热电探测器不存在热噪声[1]，因而灵敏度一般只受放大器噪声的限制. 这样的探测器具有非常高的频率响应，通过在上电极作吸收涂层能在光谱上有选择性.

1) 热噪声即 Johnson 噪声 ($N=kTB$, N 为以 W 计的噪声功率，k 为 Boltzmann 常数，T 为绝对温度，B 为频带宽度)——译者注.

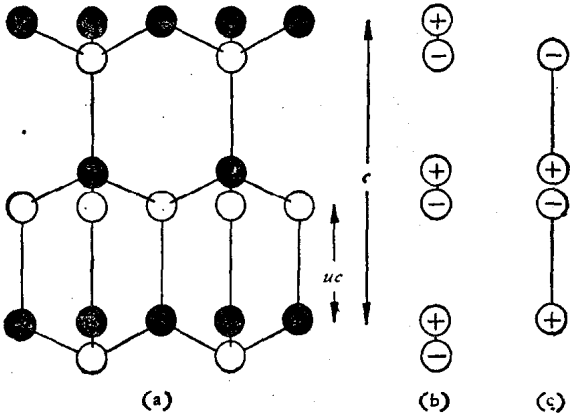


图 4.3　投影于(010)面的纤锌矿结构等效极性链表示晶体进行端接的两种方式

热电系数对介电常数的比值可以看成是探测器材料的一种品质因数．表 4.1 示出硫酸三甘肽(TGS)的品质因数最高．大多数氧化物铁电体的介电常数高，对于它在探测器上的应用是不利的．

表 4.1　热电探测器材料的比较[3]

材　料	工作温度 (℃)	介电常数	热电系数 ($\times 10^{-7}$C/°·cm^2)	品质因数 ($\times 10^{-11}$)
硫酸三甘肽	40	35	1.3	300
硫酸锂	25	10.3	0.078	76
酒石酸钾钠	22	1000	0.2	2
钛酸钡	25	4100	0.6	1.5
锆肽酸铅	25	2200	0.6	3

§4.2　压　电　性

一些晶体在外加应力下产生极化，极化 P 与应力 σ 之间有着线性关系

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}$$

有心晶体中全部压电系数 d_{ijk} 为零，而大多数简单的无机化合物都有对称中心．表 1.4 列出了 20 种压电晶类．石英、闪锌矿和纤锌矿是无心的，但包含其它对称元素．这种材料在某些应力下呈现极化，但在另一些应力下却不极化．例如石英，沿 [100] 的压应力会产生极化，而沿 [001] 的应力就不引起极化．图 4.4 的结构模型阐明了在一种点电荷集合中压电效应的方向性．

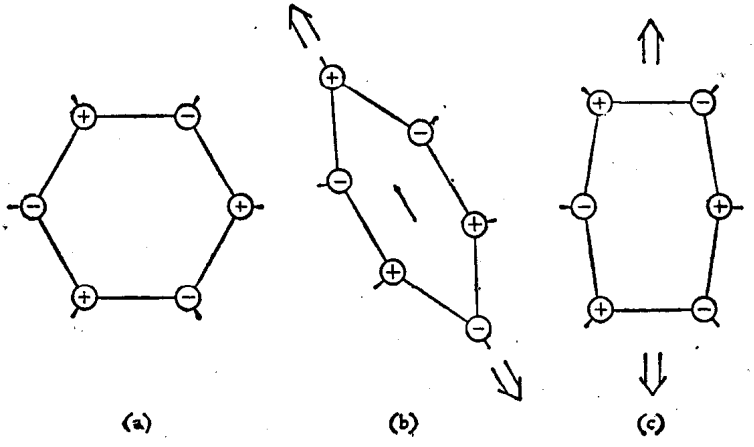


图4.4 具有正离子和负离子的无应力结构(a)与有应力结构(b, c)．(b)中出现了极化，即正负电荷中心的分离，但(c)中却不出现极化，表明不是所有的方向都有压电性

对于某些晶体可以很容易看出产生热电性和压电性的原因．$NiSO_3 \cdot 6H_2O$ 含有被六个水分子配位成八面体的 Ni^{2+} 离子和锥形的亚硫酸基团(见图 4.5)．四价硫即象 Pb^{2+}, Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 的另一个孤对离子，在氧离子平面上方 0.6Å 处．亚硫酸镍六水合物中所有的亚硫酸基团指向同一方向，晶体的三

次轴与分子的对称轴一致. 很容易看清楚，沿这一方向挤压晶体时，晶体为什么是压电性的. 然而，并非所有含有棱锥形基团的晶体都是压电晶体. 在 $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 中，相邻的 BrO_3^- 棱锥以反平行方式排列，使晶体有一个对称中心，尽管就单个分子来说是无中心的.

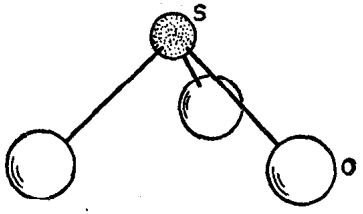


图 4.5 若干压电晶体中的棱锥形亚硫酸基团

含有四面体基团的晶体通常是压电性的，红锌矿、闪锌矿、石英和鳞石英就是一些例子. 正四面体的对称性为 $\bar{4}3m$，是一种非中心对称点群. 由无中心分子基团组成的晶体比有中心基团构成的晶体有压电性的可能性更大.

大多数压电晶体具有相当复杂的结构，但是闪锌矿(立方 ZnS)却比较简单. 闪锌矿属 $\bar{4}3m$ 晶类，它只有一个独立的压电系数 $P_1 = d_{14}\sigma_4$，以矩阵符号表示. P_1 代表沿[100]的电极化，而 σ_4 是绕 [100] 的切应力. Jaffe[4] 提出了一种理论，证明压电系数 d_{14} 的符号和量值与结构有着一种什么样的关系. 晶体受到切应力 σ_4 作用时，晶体绕 x 轴切变，使 y 与 z 轴之间的角改变了一个量 $\varepsilon_4 = s_{44}\sigma_4$. 图 4.6 示出了闪锌矿结构中该切应力对单个四面体的影响. 当绕立方轴切变时，上面两个锌原子向硫原子移近，而下面两个锌原子则拉得更远. 为了保持四个键相等，硫原子沿 $-x$ 方向向下移，朝向较远的邻近锌原子. 从几何学上看，每个分子沿 x 轴的偶极矩为 $-qa\varepsilon_4/4$，这里 q 是硫离子的电荷，a 是立方晶胞的大小. 由

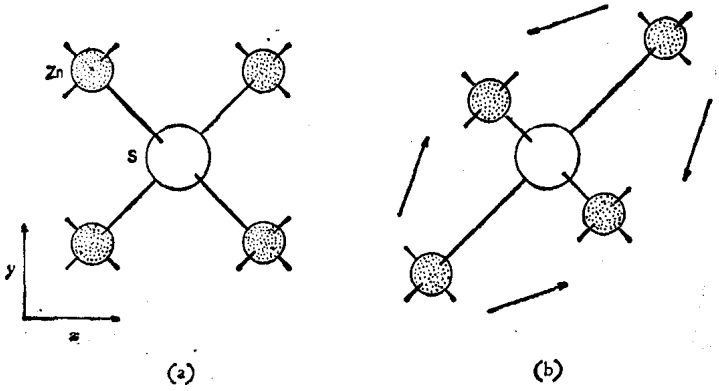


图 4.6　沿极化方向观察的闪锌矿结构的单个四面体
(a)无应力和(b)有切应力

于每个晶胞有四个分子，而所有四面体在切应力下的行为都很相似，因此所得到的极化为 $P_1=-qs_{44}\sigma_4/a^2$，得出 $d_{14}=-qs_{44}/a^2$. 用实验值代入 a, s_{44} 和 d_{14}, Jaffe 求得 $q=0.25e$, 这是一个合理的电荷数值，因为 ZnS 的成键主要是共价的.

压电石英晶体在电话线路中广泛用来作滤波器，以及在射频振荡器中作为频率控制标准. 厚度切变模的共振频率为

$$f=\frac{1}{2t}\sqrt{\frac{c}{\rho}}$$

式中 t 是晶片厚度，ρ 是密度，c 是切变劲度系数，与取向有关. 在许多实际应用中，有必要将频率控制在百万分之几以内. 除非晶体能适当地取向，环境温度的变化会造成不允许的频率漂移. 频率随温度的变化为

$$\frac{1}{f}\frac{df}{dT}=\frac{1}{2c}\frac{\partial c}{\partial T}-\frac{1}{t}\frac{\partial t}{\partial T}-\frac{1}{2\rho}\frac{\partial \rho}{\partial T}$$

$$=\frac{1}{2c}\frac{\partial c}{\partial T}-\alpha_t+\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)$$

热膨胀系数 α_t 沿厚度方向测量. 热膨胀系数 α_1, α_2 和 α_3 则是沿主轴测量的. 弹性劲度 c, 它的温度微商 $\partial c/\partial T$ 以及 α_t 都与晶体的取向有关. 为了防止频率随温度的漂移, 晶体的取向应选择得使 $df/dT=0$. 这就是广泛使用的 AT 和 BT [自动发报机和 Bellini-Tose (无线电定向发射)系统]石英振荡器片的原理.

大多数压电晶体都不可能进行温度补偿, 因为 dc/dT 一般是负的, 而且比起热膨胀项大得多. 随着温度升高, 劲度通常减小, 因为成键变弱. 只有在一些特别的情况下, 某些劲度系数才随温度而增大. 石英 c_{66} 系数的异常行为与 α-β 相变有关, 后者涉及到绕 c 轴的旋转运动.

§4.3 声电效应

ZnO, CdS, GaAs 与其它 II—VI 及 III—V族化合物以纤锌矿或闪锌矿结构结晶, 这些结构是无对称中心的. 用这些材料制成的压电半导体器件能放大超声波[5], 所应用的原理如图 4.7 所示. 由换能器产生的声波引起局部的机械胁变, 产生压缩区和伸长区, 它们通过逆压电效应反过来又产生电场. 局部电场具有声波的周期性, 它通过半导体, 在那里与传导电子相互作用, 造成电荷载流子的聚束. 随着声波的移动, 电子也被带着运动并遇到电阻, 于是能量就消耗为热. 为了保持其速度, 电子就从局部电场提取能量, 这就使声波衰减.

在半导体上如果同时加一电场, 这时可能出现声波的放大而不是衰减(见图 4.7). 电场给传导电子提供了能量, 同时, 如果把电场调节到让电子速度略大于声速, 能量就会转移到声波.

在接近 100MHz 的频率已经得到 50dB 的增益, 但由于换能器-半导体界面处电能-机械能的转换效率不高带来了偶

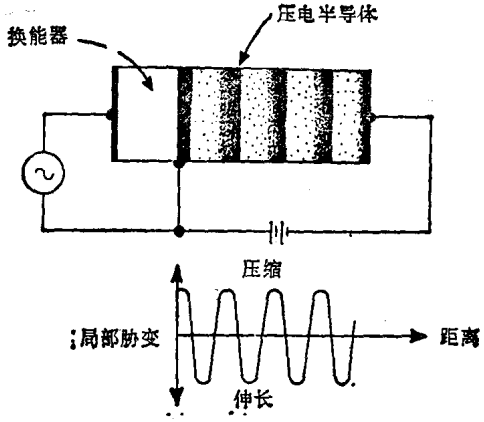


图 4.7 声电实验

合的问题. 一种有希望的解决办法是用与半导体相同的晶体制作绝缘换能器. 通过改变杂质的含量做成一种集成化的器件就能做到这一点.

§4.4 铁 电 性

某些热电晶体中自发极化在外加电场作用下方向可以倒反,给出介电滞后回线. 依照铁磁性来推理,就把这种晶体称为铁电体, 尽管铁这一组分已经十分罕见了. 铁电体通常有着大的介电常数和压电系数. 介电常数超过 2000 的 $BaTiO_3$ 陶瓷电容器已能在市场上买到. $Pb(Zr, Ti)O_3$ 极性陶瓷是另一种类钙钛矿型铁电体, 它已在声纳及其它换能器中获得广泛的应用.

自从 50 年前发现第一个铁电体以来,业已报道了几百种铁电体. 在氧化物铁电体中,有许多是钛酸盐、铌酸盐和钽酸盐,它们以钙钛矿型结构结晶,或以一种基于氧八面体的有关结构结晶. Ti, Nb 和 Ta 的基态电子组态包含了能量几乎相

等的 d 电子与 s 电子的竞争，这就促进了非对称成键，产生铁电性.

另一组非对称离子是那些有孤对电子组态的离子. Pb^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Te^{4+}, I^{5+}, Sn^{3+} 及其它一些离子在闭合 d 壳层外有两个电子. 两个外层电子在离子的一侧形成孤对轨道，促进了棱锥形的成键，如 NH_3 和 PbO 的结构那样. 棱锥体具有一个偶极矩，当偶极子没有抵销时，就会产生自发极化.

有时离子半径决定了畸变的类型. 比较一下这些钙钛矿型结构的化合物，$BaTiO_3$ 和 $KNbO_3$ 有铁电性，而 $SrTiO_3$, $NaNbO_3$ 和 $CaTiO_3$ 却发现是非极性畸变. 立方-八面体中离子半径似乎起决定性的作用，较大的 Ba^{2+} 和 K^+ 离子促使极性运动，而在较小的 Sr^{2+}, Ca^{2+} 和 Na^+ 离子周围，钙钛矿型结构部分地塌陷，产生反平行的旋转运动.

大多数铁电体呈现一种顺电-铁电相变. 一般说来，铁电体的对称性形式是高温(原型)对称的子群，但是对称性的条件并没有指明哪几种派生的对称性是最可能出现的. 这里需要原子的能量观点来预计最可能出现的畸变.

大多数无机材料是由基本的结构单元如类钙钛矿型材料中的八面体所组成. 这种单元趋向于内成键强，使得原子间距短. 单个结构单元的形变需要相当大的能量，因为相邻阴离子之间存在着短程排斥力. 于是，在预计伴随相变而产生的派生对称性时，观察一下给定的对称性变化对基本结构单元的影响是适当的. 一些对称性变化要求基本结构单元形状产生变化，而另外一些对称性变化却不要求这一变化，因而是有利的.

结构分析表明，$BaTiO_3$ 和 $PbTiO_3$ 的氧八面体在铁电相中仍然是相当正的八面体. 在钛酸铋族——一个由氧化铋层隔开的钙钛矿层组成的铁电体群中，发现奇数钙钛矿层的化

合物以 B2cb 结晶，而偶数层的成员却更多地以 $A2_1am$ 结晶[6]．其原因在于胁变能，即所观察到的对称性变化能使氧与氧化铋层成键，而不会使钙钛矿层的氧八面体畸变．八面体的畸变使得 O—O 键的距离变短，而这在能量上是不利的．

钨酸铋(Bi_2WO_6)和钛铌酸铋(Bi_3TiNbO_9)是钛酸铋族中有代表性的成员．图 4.8 示出了为什么一层的化合物象

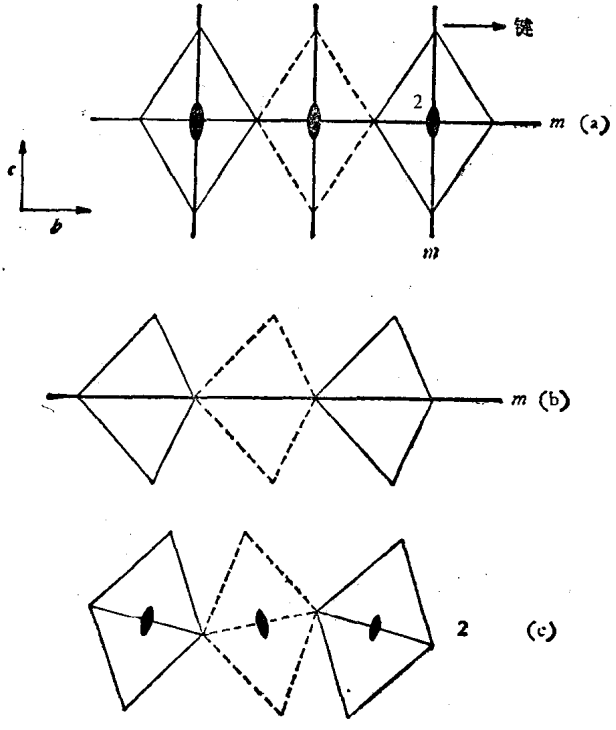


图 4.8 沿 a 方向观察的 Bi_2WO_6 钙钛矿层．当原型结构(a)的顶部氧原子沿着 b 方向移动，该层可能保留镜面对称(b)或二重对称性(c)．后者在能量上较为有利，因为各个八面体不需要形变

Bi_2WO_6 喜欢以 B2cb 结晶，而不是以 $A2_1am$ 结晶. 图 4.8 (a)示出原型结构的单个钙钛矿层. 原型结构属于空间群 $I4/mmm$, 当沿着 a 轴观察时, 如图 4.8 所示, 表明是一种 $2mm$对称性，其二重轴沿 a 轴的方向，镜面垂直于 b 和 c. 低于相变温度时，顶部的氧与铋形成单个短键，使顶部氧原子沿 b 方向移动. 这一移动自动地破坏了垂直于 b 的竖向镜面.

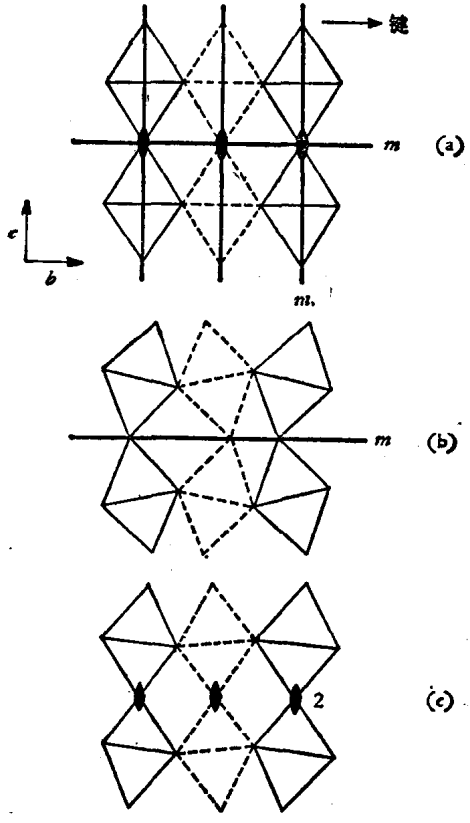


图 4.9 Bi_3TiNbO_9 中双钙钛矿层的对称元素 (a). 顶部的氧原子平行于 b 方向移动导致八面体旋转，即(b)和(c)，镜面的对称性不要求各个八面体的形变，因此比较有利

图 4.8(b)和(c)示出保持其余两个对称元素的结果. 保持镜面与 c 方向垂直导致八面体的形变,如图 4.8(b) 所示, 不过保持二重轴平行于 a 就不是这样. 在这种情况下[见图 4.8(c)],顶点移动了,八面体旋转, 而不产生形变. 于是,沿着 a 有一二重轴,B2cb 在能量上比 $A2_1am$ 更有利,后者保留一个垂直于 c 的镜面.

Bi_3TiNbO_9 与其它双层化合物的情形恰恰相反, 因为原型结构的对称元素所处的位置不同[见图 4.9(a)]. 垂直于 c 的镜面与平行于 a 的二重轴只横切八面体的角. 当外层顶部的氧与铋成键时, 垂直于 b 的竖向镜面又被破坏了. 所保留的垂直于 c 的镜面[见图 4.9(b)]能让八面体旋转而不产生形变,不过保留旋转轴的情况就不是这样[见图 4.9(c)]. 双层钙钛矿中保留镜面($A2_1am$), 而不是保留旋转对称性(B2cb)可使胁变最小.

§4.5 氢键铁电体

在其它铁电体中, 存在着会促进铁电性的一些分子和基团. 酒石酸钾钠只是许多铁电酒石酸盐之一. 在硫酸盐、硫化物、硝酸盐和亚硝酸盐中,铁电体也普遍可见. 这些晶体中没有一种分子基团是中心对称的.

氢键在许多铁电体中起着十分关键的作用. 从高温顺电态到低温铁电态的相变实质上是一种有序-无序现象. 高于相变温度时, 质子统计地分布在一定的结晶学位置. 长程有序在低于相变温度时发生, 它降低了对称性, 产生了铁电性. 这一过程与在 CuAu 中所观察到的有序情况不同, 这里不需要扩散,因此相变更适当地说是位移性的.

磷酸二氢钾(KH_2PO_4 即 KDP)和磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$ 即ADP) 分别是氢键铁电材料和反铁电材料的很好例子. 它

们的结构与锆石 ($ZrSiO_4$)极为类似，由 PO_4 磷酸盐基团组成，这些基团由 K^+ 离子或 NH_4^+ 离子与氢键结合在一起．在室温下，氢原子是无序的，它以相等的几率占据两个位置．两种结构在低温下都经历相变，质子在双势阱中有序化．

在 KH_2PO_4 的室温结构中，氢离子统计地分布在两个平衡位置上．在 O—H—O 键上两个位置相隔 0.4Å．低于 Curie 点时，KH_2PO_4 中的氢原子呈有序排列，两个氢原子靠近每一个 PO_4 基团．KH_2PO_4 沿结晶学 c 轴极化，其 P_s 平行或反平行于 c 轴，形成 180° 畴．对于自发极化平行于 c 轴的畴，四面体底部的质子移近，而上方的质子移开[见图4.10 (a)]．在平行于 $-c$ 方向外加一电场使 P_s 转向，这时下方的质子移开而上方的质子靠近．氢离子对自发极化不作贡献，因为它们垂直于铁电轴移动．不过，这么一来质子对其它原子施加了 Coulomb 力，使得 P^{5+} 和 K^+ 离子沿 $+c$ 方向移动，而氧离子沿 $-c$ 方向移动，产生了自发极化．

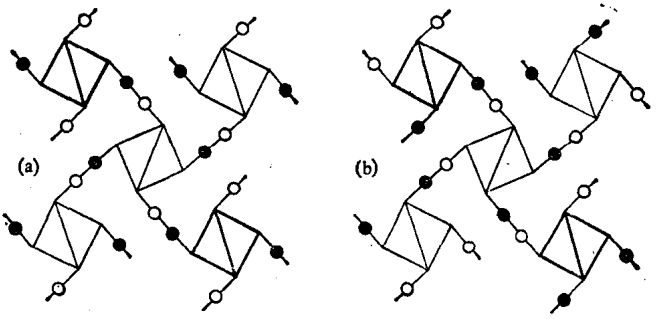


图 4.10　(a)铁电体 KH_2PO_4 和(b)反铁电体 $NH_4H_2PO_4$ 中 O—H—O 键上的氢离子有序．实心圆和空心圆分别代表满的和空的质子位置

$NH_4H_2PO_4$ 与 KH_2PO_4 近乎同构，只是质子的有序化有所不同．KH_2PO_4 的对称性在相变时从 $I\bar{4}2d$ 变成 Fdd2，而

$NH_4H_2PO_4$ 则从 $I\bar{4}2d$ 变成 $P2_12_12_1$. 在室温下，$NH_4H_2PO_4$ 中的酸式氢是无序的，就象在 KH_2PO_4 中那样. 在低温下，它们取图 4.10 所示的排列. 这里下部的一个 H^+ 和上部的一个 H^+ 移近每一个 PO_4 基团，抵销了任何沿 c 轴的漂移. 磷酸二氢铵在相变点没有自发极化，因此它不是一种铁电体. 因为它的反平行漂移以及它与铁电体 KH_2PO_4 关系密切，所以人们把它称为反铁电体.

§4.6 铁电体的分类

靠近顺电-铁电相变，铁电体的介电常数 $\varkappa$ 达到一个最大值. 在高于相变温度的顺电态，$\varkappa$ 值的减低可用 Curie-Weiss 定律描述. 也许，铁电体经验分类的最好办法是借助 Curie-Weiss 方程中的 Curie-Weiss 常数 C

$$\varkappa-\varkappa_0=\frac{C}{T-T_0}.$$

式中 $\varkappa$ 是介电常数，$\varkappa_0$ 是与温度无关的部分，T 是绝对温度，T_0 是外推的 Curie 温度. 业已证实[77]，C 值比起相变温度 T_0，外推的 Curie 温度 T_0 或相变熵 S 更能说明铁电体的类型.

存在着三种主要类型的铁电体. 对于 $BaTiO_3$ 类型，C 大约为 10^5 而且全都有易于促进畸变的"激活"离子. 这些离子又有两种类型：一种是第 IVB，VB 和 VIB 族中的 Ti^{4+}，Nb^{5+} 和 W^{6+} 离子；另一种是第 IVA 和 VA 族中的"孤对"离子如 Pb^{2+}，Bi^{3+} 和 Sb^{3+}. 在这一族中大部分的化合物是氧化物，只有 SbSI 是明显例外. 正离子和负离子在 Curie 温度经历了一种位移性相变.

第二类是有序-无序类型，其 Curie-Weiss 常数接近10^3. 可旋转的永久性偶极子的有序化在相变温度出现. 这种偶极子与氢键有关，如 KH_2PO_4 的情况；或者与分子基团如亚硝

酸钠的 NO_2^- 离子有关. 大多数的水溶性铁电体都属于这类.

第三类的 C 值小, 接近于 1, 被称为非本征铁电体, 其铁电性是由压电性与弹性不稳定性偶合引起的. 这一类的最好例子是铁弹性的 $Gd_2(MoO_4)_3$, 这是目前研究工作中的一个活跃领域, 还将会涌现更多的好例子.

另一种分类方案[8]是根据使之产生相变的原子位移的维数来决定的. 在一维铁电体中, 原子位移平行于极轴. 这一类包括 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LiNbO_3$, SbSI 和钨青铜型铁电体, 这些材料的自发极化大($\sim 25\mu C/cm^2$), 对称性相当高. 二维铁电体的原子位移处在含有极轴的平行面上. 所有已知的例子 ($BaCoF_4$, HCl, $NaNO_2$, 硫脲) 都以晶类 $mm2$ 结晶, 有着中等大小的极化, 大约为 $5\mu C/cm^2$. 这一类在许多方面都处在离子性的一维类与大部分是分子性的三维类之间. 三维铁电体一般具有复杂的结构, 通常有着四面体基团 [β-$Gd_2(MoO_4)_3$] 或氢键(硫酸铝胍六水合物), 或两者兼而有之(KH_2PO_4). 该类型的特征是自发极化低, 典型的情况下小于 $3\mu C/cm^2$. 极化倾向于小是因为垂直于极轴的原子位移受到了补偿.

§4.7 相变温度和矫顽场

用化学取代法控制 Curie 点在电陶瓷工业中是一种常见的做法. 人们有兴趣用铁电氧化物来作为电容器材料是因为它们的介电常数高; 但介电常数在 Curie 点的尖峰最大值必须加宽, 并移到室温才行. 不论 Ba^{2+} 或 Ti^{4+} 被部分取代时, $BaTiO_3$ 的 Curie 点通常会降低并且加宽. Pb^{2+} 是唯一一种提高 T_c 的二价阳离子, 这可能是因为它的极化率高以及非球形的电子组态. 用 Sr 取代 Ba 所伴随的晶格收缩引起的漂移定量地相应于流体静压的效应. 当激活的 Ti^{4+} 离子被 Zr^{4+},

Sn^{4+} 或其它四价离子所取代时，T_c 的下降要快速得多.

在有机铁电体中用低对称有机分子掺杂晶体获得了永久的单畴化效应. 硫酸三甘肽(TGS)比大多数其它辐射探测器好，因为它的热电系数高、介电常数低. 在单畴晶体中获得了最佳的效率，因此必须避免意外地除去单畴化. 从水溶液生长的、含有百分之几丙氨酸的 TGS 晶体呈现出一种永久的自偏压. 介电滞后回线(见图 4.11)沿着场轴移动，即使在 Curie 点以上长时间加热并且加上逆偏压场之后，偏压仍然保留.

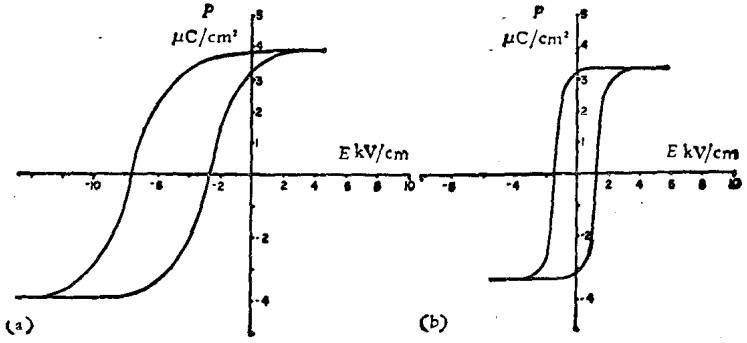


图 4.11 (a)用 L- 丙氨酸掺杂的硫酸三甘肽和 (b) 纯的硫酸三甘肽的铁电滞后回线

丙氨酸极为类似于甘氨酸，因此可以在 TGS 中取代甘氨酸. 两性离子的形式示于图 4.12. 两种分子差别在于一个甲基基团，它赋予丙氨酸分子以手性. 右旋的 D- 丙氨酸[见图 4.12(o)]是 L- 丙氨酸[见图 4.12(b)]的镜像. 当硫酸三甘肽变为有极性时，甘氨酸基团变形了，于是就有了手性. 在铁电性转换过程中，分子旋转并且变形了，变成自己的镜像. 用丙氨酸代替甘氨酸，使偏压转换，因为丙氨酸分子的手性是

不可逆的：只用 D- 丙氨酸(或且只用 L- 丙氨酸)取代会产生对热电应用上有用的有极单晶[9].

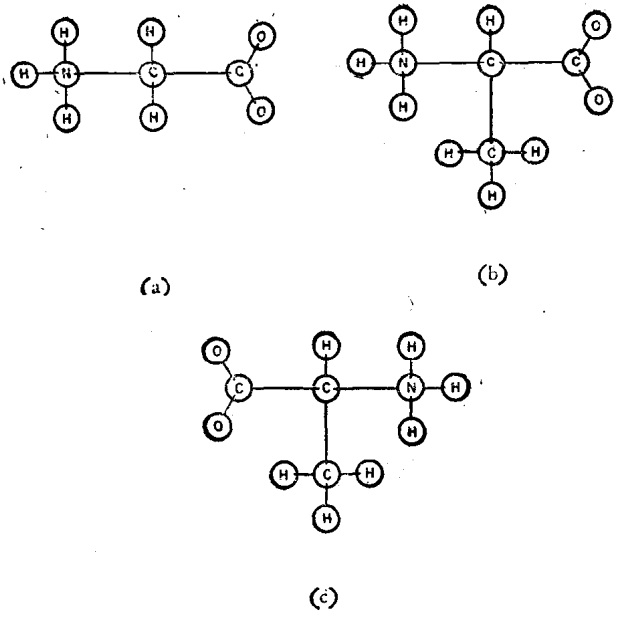


图4.12 (a) 甘氨酸、(b) L- 丙氨酸和 (c) D- 丙氨酸的两性离子形式

这种类型中取代的关键特征在于违背了原型的对称性. 从高温顺电态变为室温铁电态时，硫酸三甘肽随着它从单斜点群 $2/m$ 改变为 2 失去了镜面对称. 丙氨酸分子不具有镜面对称性，当它进入了硫酸三甘肽晶体时破坏了原型对称性. 这种技术可以应用于其它铁电体中，这里转换涉及一定原子基团的对称性变化. 这一类型的转换可以用破坏了原型对称性的类似基团的取代来加以阻止.

§4.8 铁性晶体

铁电性只是那些用外加力或者外加力的某种组合使晶体在两个取向态之间转换的更普遍现象的一个例子. Aizu[10]曾发展了对称性分类和术语,用以描述这些更普遍的效应.考虑一个具有两种或两种以上取向态的复合晶体——拟孪晶.单畴的结构可以是等同的(除了取向之外),或者是左右对映形的.

以往,孪晶的分类方法要么是按照孪晶定律和形态学分类,或者按照它们起源的方式或结构的基础分类. 不过,还有另一种分类方法值得广泛采纳,这就是根据取向态的张量性质进行分类. 这种分类的优点在于阐明了自由能与孪生结构之间的逻辑联系,因为显而易见,力和场对孪晶壁的运动是有效的. 在铁电和铁磁材料中,畴的图样强烈地受到外场的影响,不过也存在许多其它类型的具有可运动的孪晶壁和滞后现象的孪晶. Aizu[10,11]把这些材料分为铁弹性、铁双弹性及其它各种铁性种类. 正如下面要阐述到的,每一种类型的转换都产生于自由能函数的一个特定项.

铁性晶体含有两个或两个以上可能的取向态或畴;在适当选择的驱动力作用下,畴壁运动,将晶体从一个畴态转换到另一个畴态. 转换可以由机械应力(σ),电场(E),磁场(H)或三者的某种组合来完成. 铁电、铁弹、铁磁材料就是原发性铁性晶体的著名例子,在这些晶体中,取向态的不同分别在于自发极化($P_{(s)}$)、自发胁变($\varepsilon_{(s)}$)和自发磁化($M_{(s)}$)有所不同. 不过,取向态不必要在初始量(胁变、极化或磁化)上有所不同,以让适当场在取向间给出一个驱动力. 例如,如果畴间的孪晶定律导致弹性柔量张量的取向不同,一个适当取向的应力会在两个畴中产生不同的胁变. 应力可能对感生胁变这一

差异产生作用，引起了壁的运动和畴的再取向. Aizu[10] 提出了铁双弹性这一术语以区别这一类型的响应，并用石英中 Dauphiné 孪晶来阐释这一效应. 表 4.2 列出其它类型的次发性铁性晶体. 表中同时列出了畴态间的差异以及态与态之间转换所需要的驱动场. 从自由能函数推导出的各种铁性种类将在下一节叙述.

表 4.2 原发性和次发性的铁性体

铁性材料类	取向态的差异	转换力	实 例
原发性			
铁电	自发极化	电场	$BaTiO_3$
铁弹	自发胁变	机械应力	$CaAl_2Si_2O_8$
铁磁	自发磁化	磁场	Fe_3O_4
次发性			
铁双电	介电极化率	电场	$SrTiO_3$(?)
铁双磁	磁化率	磁场	NiO
铁双弹	弹性柔量	机械应力	SiO_2
铁弹铁电	压电系数	电场和机械应力	NH_4Cl
铁磁铁弹	压磁系数	磁场和机械应力	$FeCO_3$
铁磁铁电	磁电系数	磁场和电场	Cr_2O_3

§4.9 自由能公式

取向态的稳定性由自由能 G 支配. 微分形式 dG 由热能和各个做功项组成

$$dG = SdT - \varepsilon_{ij}d\sigma_{ij} - P_i dE_i - M_i dH_i$$

式中 S 是熵，T 为温度，ε_{ij} 为胁变，σ_{ij} 为应力，P_i 为电极化，E_i 为电场，M_i 为磁化，H_i 为磁场. 方向下标用的是笛卡儿坐标，$i, j=1, 2, 3$. 以下叙述中忽略了熵项，因为这里假定实验是在等温条件下进行的.

胁变 ε 相对于原型结构测量，可写成自发胁变 $\varepsilon_{(s)}$ 加上

感生胁变．感生胁变可能来自外加的机械应力(弹性)，外加电场(压电性)或外加磁场(压磁性)．

$$\varepsilon_{ij}=\varepsilon_{(s)ij}+s_{ijkl}\sigma_{kl}+d_{kij}E_k+Q_{kij}H_k$$

该方程中 s_{ijkl} 是四阶弹性柔量张量的分量．压电系数 d_{kij} 构成一个三阶张量，压磁系数 Q_{kij} 也是如此．柔量和压电性是极张量，而压磁性是轴张量．以上 ε_{ij} 表示式中给出的四个项中，只有第二项是一直存在的．压电性和压磁性是零性能，在某些对称群中这些性能消失，但所有的群都具有非零弹性常数．自发胁变是相对于原型结构所测量到的形状变化．一些孪晶具有自发胁变．

电极化可以以类似于胁变的形式展开，其贡献来自自发极化 $P_{(s)}$ 与几种感生效应．

$$P_i=P_{(s)i}+\varkappa_{ij}E_j+d_{ijk}\sigma_{jk}+\alpha_{ij}H_j$$

二阶张量 $\varkappa_{ij}$ 和 α_{ij} 分别表示电极化率和磁电系数．$\varkappa_{ij}$ 是极张量而 α_{ij} 是轴张量．只有十个极性晶类具有自发极化 $P_{(s)}$．所有材料的电极化率系数都是限定的，因此电感生极化总是存在的，而磁电性则只在某些有一定类型磁对称性的固体中才存在．

磁化可以展开为以下诸项：自发磁化与由电场、磁场及机械应力引起的感生效应项

$$M_i=M_{(s)i}+\chi_{ij}H_j+Q_{ijk}\sigma_{jk}+\alpha_{ij}E_j$$

只有铁磁晶体和亚铁磁晶体有非零的自发磁化．所有材料都有非零的磁化率系数(χ_{ij})，但感生磁化通常很小．

将 ε_{ij}，P_i 和 M_i 的表示式代入自由能的微分式，合并同类项，积分，得出热力学势 G，它适用于所有的取向态．令 ${}^1G$ 表示第一取向态的自由能，${}^2G$ 表示第二取向态的自由能；张量项采用共同的轴系．态漂移的驱动势为 $\Delta G={}^1G-{}^2G$．没有外场和外力作用的情况下，所有取向态的能量相等，因而

$\Delta G=0$. 在外力作用下,两种取向态的自由能之差为

$$\Delta G=\Delta\varepsilon_{(s)ij}\sigma_{ij}+\Delta P_{(s)i}E_i+\Delta M_{(s)i}H_i+\frac{1}{2}\Delta s_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl}$$
$$+\frac{1}{2}\Delta\kappa_{ij}E_iE_j+\frac{1}{2}\Delta\chi_{ij}H_iH_j+2\Delta d_{ijk}E_i\sigma_{jk}$$
$$+2\Delta Q_{ijk}H_i\sigma_{jk}+2\Delta\alpha_{ij}H_iE_j$$

$\Delta\varepsilon_{(s)ij}$ 为 ${}^2\varepsilon_{(s)ij}-{}^1\varepsilon_{(s)ij}$, 即取向态1和2自发胁变某一分量之差. $\Delta P_{(s)i}$ 和 $\Delta M_{(s)i}$ 为两个畴的自发极化和自发磁化第 i 个分量之差. 弹性柔量系数之差用 Δs_{ijkl} 表示. ΔG 中余下的五个项是由电极化率、磁化率、压电、压磁和磁电系数之差产生的.

铁性现象可能表现出多种多样的, 取决于 ΔG 中哪些项是重要的. 如果 $\Delta P_{(s)}$ 为非零, 只要矫顽场不超过电击穿极限, 材料就是铁电性的. 如果取向态的转换所需要的机械应力不会导致材料的断裂, 则 $\Delta\varepsilon_{(s)}\neq 0$ 的材料是铁弹性的. 铁磁畴——第三种类型的原发性铁性材料——具有限定的自发磁化差.

铁电体中畴态之间的转变从电学上可以说是一级效应, 因为 ΔG 正比于 E. 如果 $\Delta P_{(s)}=0$ 及 $\Delta\kappa\neq 0$, 则 $\Delta G\sim E^2$, 该材料就有铁双电性的潜在可能. 其它次发性铁性材料列于表4.2中. 对于铁双弹性的材料, $\Delta G\sim\sigma^2$, 而对于铁双磁性的材料, $\Delta G\sim H^2$. 交叉偶合的铁性材料包括铁弹铁电材料($\Delta G\sim E\sigma$)、铁磁铁弹材料($\Delta G\sim H\sigma$)和铁磁铁电材料($\Delta G\sim EH$).

由于系数的偶合,铁性类别相互间并不排斥. 例如,任何一种介电材料都存在着一种极化与晶格胁变之间通过压电或反压电系数的偶合;如果晶体自发极化了, 它也就自发胁变了. 如果铁电体的所有取向态在胁变张量的取向上也不同,

那么这种材料就可以称为全铁电-全铁弹性的．然而，在大多数铁电体中，有一些但不是全部的畴态在弹性胁变张量的取向上有所不同．例如 $BaTiO_3$，90° 畴在胁变张量取向上有不同，而 180° 畴却没有．这些体系可称为全铁电性、部分铁弹性的．铁酸钴是全铁磁性、部分铁弹性的，而碘镍方硼石是全铁电性、全铁磁性和全铁弹性的．这一类型材料的所有畴都可以用电场、磁场或机械应力场来重新取向．

§4.10 原发性铁性矿物

孪晶现象广泛地被用来作矿物鉴定，及用来阐明岩石的生成条件．在岩石组成的矿物中，转换孪晶的分布可以使人们确定岩石中已出现的热过程．岩石学家通过分析流体效应研究了力学的孪晶作用．在岩石的磁性中，正是铁磁畴的排列决定了剩余的磁化．这些只不过是矿物中孪晶现象的几个例子．

铁电体在矿物王国中十分稀少．所谓铁电体就是一种具有可逆极化如介电滞后回线所示的晶体．铁电体畴的差别在于自发极化 $P_{(s)}$ 的不同，它可以由外加电场转换方向．

铁电性化合物大量在钙钛矿和焦绿石族中出现，尽管 $CaTiO_3$ 和 $CaNaNb_2O_6F$ 矿物不是铁电性的．钛酸钡和 PZT（锆钛酸铅）由于其介电常数高、压电系数大在商业上极为重要．其它铁电体矿物则在方硼石族和硝酸盐（如 KNO_3- 相 III）中发现．不过，唯一一种用矿物样品作过深入研究的铁电体是硬硼钙石 $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$．

Goldsmith[19] 在硼酸盐矿物硬硼钙石中发现了铁电性．室温下，硬硼钙石有对称中心，点群 $2/m$，但在接近 0°C 以下，它转变为铁电相，属于点群 2．它沿单斜 b 轴产生自发极化，伴随着形成 180° 畴．在 −20°C，自发极化 $P_{(s)}$ 为

$0.45\mu C/cm^2$，转换畴所需要的矫顽场约为 2000V/cm[13]．随着温度升高，$P_{(s)}$ 持续降到零，体现出二级相变的特征．Curie 点强烈受杂质引起的空间电荷场的影响，但对大多数天然样品来说，Curie 点的范围是从 0℃至－7℃．

铁电畴有时能在偏振光下看到，不过用这种办法不能鉴别硬硼钙石的 180° 畴，因为它的两种取向态的光折射率椭球是等同的．这里存在这样一种可能性，即可以利用旋光性之差，尽管目前这一点尚有待于证实．硬硼钙石的取向态是左右对映形的，因此具有潜在的旋光性．鉴于这一原因，若沿着光轴观察，就可能看到 180° 畴．

Hainsworth 和 Petch[14] 曾描述了硬硼钙石中铁电性的结构基础．在高于相变温度的非极性相，水分子中的一个氢原子和邻近羟基中的氢原子处在动力学的无序状态．随着温度降低，重新取向的速率减少，直到氢安定在铁电相有序的非中心对称的位置上为止．氢原子的有序化还伴随着其它原子由中心对称相所占据的位置作少量的位移．

铁磁体取向态的区别在于自发磁化的不同，它可以通过磁场来转换方向．这一广义的定义包括了亚铁磁体(磁铁矿)和弱的铁磁体(赤铁矿)以及普通的铁磁体(铁)．它不包括反铁磁的、顺磁的和抗磁的物质，它们没有自发磁化．这些材料不是铁磁性的，但可能是铁双磁性的．

磁铁矿是磁性矿物最好的例子．在 585℃ 以下，Fe_3O_4 是亚铁磁性的，磁矩为每个分子 4 个 Bohr 磁子，相应于与 Fe^{2+} 有关的四个未配对电子自旋[2]．四面体的 Fe^{3+} 自旋与八面体的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 自旋反平行指向，于是 Fe^{3+} 磁矩抵消，留下等价于每个分子一个 Fe^{2+} 磁矩的自发磁化．〈111〉是容易磁化的方向，产生了 $M_{(s)}$ 的八个取向态．磁铁矿属于磁点群 $\bar{3}m$，是 21 种热磁类之一(Birss, 1964)[15]，尽管其三

角畴变太小无法用X射线衍射观察到．磁铁矿的磁畴难于用肉眼看到，因为磁铁矿在可见光下不透明，哪怕是切成很薄的片也不行．它的畴很可能与$MgFe_2O_4$的畴类似，后者有着同样的磁结构，但在红光下是透明的．Sherwood等人[16]在铁酸镁的(111)薄切片上观察到蛇样的畴图样．

透明的铁磁和亚铁磁晶体的畴在偏振光下由于Faraday效应即偏振平面的非倒易旋转可以用肉眼看见．旋转角$\Phi=\rho t\cos\Theta$，这里t是样品厚度，ρ是每单位厚度的旋转量，Θ是磁化矢量与传播方向之间的角度．铁氧体的Faraday旋转系数的典型值约为$1000°/cm$[16]．

赤铁矿α-Fe_2O_3呈现出反铁磁性和弱的铁磁性两种性质．从250K到950K，Fe^{3+}自旋在菱形(111)面上，几乎成反平行，但也在(111)面上，有着小的铁磁分量．矿物学家通常把赤铁矿归属于三方晶类$\bar{3}m$，但在室温下的磁点群对称为$2/m$．当铁磁分量不违背反铁磁自旋排列的对称元素时，反铁磁晶体常常呈现出弱的(寄生的)铁磁性[15]．在赤铁矿中，沿单斜二重轴出现弱的自发磁化，相应于$\bar{3}m$的三个二重轴之一．在250K，自旋方向改变到菱形轴[111]，弱的铁磁效应消失了．在自旋转向转变以下，磁点群为$\bar{3}m$．

用Faraday效应已观察到赤铁矿中的磁畴[17]．图4.13中白色、灰色和黑色区相应于三种不同磁轴的畴；只用了10 Oe的磁场就使磁畴图样有了明显的差别．当晶体经过$-120°C$的自旋转向转变冷却时，畴消失了，尔后在加热时，又以不同的图样重新出现．

如果晶体有两个或两个以上自发胁变不同的取向态，而且可以用外加机械应力从一个态转变到另外一个态，这种晶体就叫做铁弹晶体．自发胁变相对于原型结构测量．晶体处在铁弹性状态时，晶体的对称性由于小的畴变降低到较高对

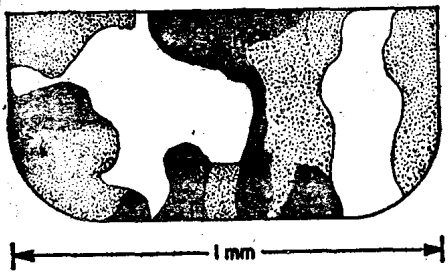


图 4.13 用 Faraday 效应观察到的赤铁矿晶体中的磁畴图样. 寄生铁磁性的三种取向引起不同的光强度. 样品为薄片(~0.03mm 厚),其大面平行于菱形(111)面. 观察畴时, 必须使晶片对准光束倾斜;不然的话,就会没有 Faraday 效应, 因为磁化矢量是与光束成垂直的[17]

称类的子群, 其典型畸变为千分之几数量级, 它是自发胁变 $\varepsilon_{(s)}$ 的量度. 依照铁电的情况作类推,正如自发极化可由电场重新取向那样, 铁弹晶体的自发胁变也可由机械应力重新取向.

铁弹性与铁电性和铁磁性有一个方面的不同, 即定义自发胁变的零参考态要比定义自发极化或自发磁化的零参考态精细、困难得多. 倘若在没有外力存在的情况下,没有电荷或磁荷分离, 那么 $P_{(s)}=M_{(s)}=0$. 而要定义 $\varepsilon_{(s)}$, 就需要胁变的零参考态. 各种不同取向态的自发胁变在符号或方向上可能不同,但在大小上却必须相等,否则等效的应力却得不到等效的自由能. 相对于原型结构测量时, 所有取向态的 $\varepsilon_{(s)}$ 值大小相等. 因此, 包含所有赝对称元素的原型态就是自发胁变的零参考态.

铁弹性是力学孪晶作用的一种类型, 这里对机械应力的反应是晶格快速地重新取向,不存在化学键的扩展或断裂,只是略微重新排列,原子位移的数量级为 0.1Å. Abrahams [18]

曾讨论了铁弹性的结构基础，强调了赝对称性的重要性并列举了若干例子．Aizu[11] 曾给出了可能用作铁弹性材料的对称性分类．

Klassen-Neklyudova[19] 在他们的书中曾开列了有关力学孪晶作用早期文献的提要．该书分为两个部分，即有外形变化的孪晶作用和没有外形变化的孪晶作用．铁弹性孪晶作用是伴随着与自发胁变的重新取向有关的外形变化．三斜长石呈现出铁弹性力学孪晶作用．没有外形变化的孪晶作用可以 α- 石英为例．正如以后要讨论到的，石英是一种没有自发胁变的铁双弹材料，但它有弹性柔量不同的取向态．

图 4.14 示出三斜长石中孪晶结构的两个图样．孪晶作用在所有的长石中都很普通，而在微斜长石 ($KAlSi_3O_8$) 和斜长石 ($NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$) 中却几乎普遍可见．孪晶的消光角已成为鉴定长石的主要方法之一．长石中两种最主要类

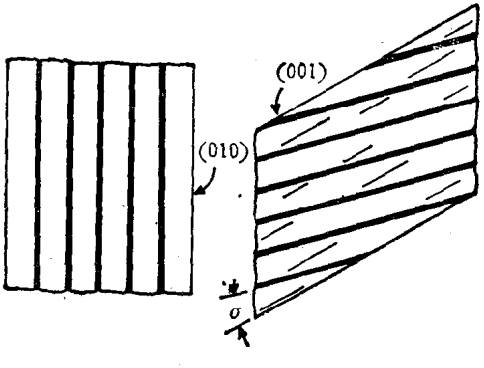


图 4.14　斜长石呈现出平行于(001)的完全解理和平行于(010)的较不完全解理．钠长石孪晶层通常出现在(001)解理层上(图左)．钠长石层平行于(010)和(001)解理面相交所形成的直棱．平行于(010)的薄层有时呈现肖钠长石孪晶(图右)．孪晶层与(001:010)棱以 σ 角即所谓菱形截面角相交
(取自 Rogers 和 Kerr[20])

型的孪晶是钠长石和肖钠长石聚片孪晶．钠长石孪晶层平行于(010)，由横越(010)的反映相关联．这是一种在透长石(即高温钾长石)中发现的原型点群 $2/m$ 的一个对称元素．微斜长石(即低温多形体)属于中心对称类$\bar{1}$，象斜长石一样．在肖钠长石孪晶中，单个晶体由绕[010](即原型点群的二重对称轴)旋转 180° 相关联．斜长石的赝对称性则由铝硅酸盐骨架绕 Na^+ 和 Ca^{2+} 离子的折皱引起的(见图 4.15)．

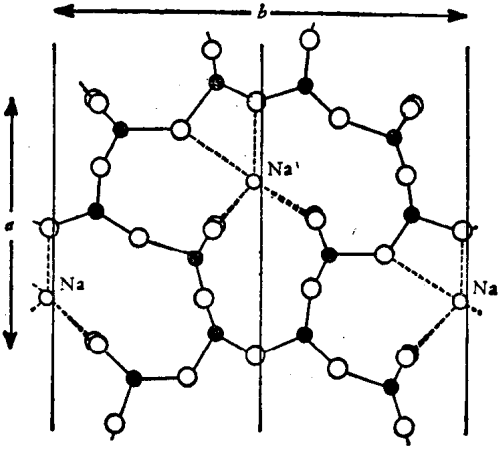


图 4.15　三斜钠长石沿 c 轴的投影．四面体(Al, Si)离子(实心圆)与氧离子(空心圆)构成一种铝硅酸盐骨架，Na^+ 离子在空穴内．钠离子不够大，不足以接触空穴内每一个角落，因此骨架出现切变，而对称性从单斜降低到三斜．与单斜原型对称性有关的赝镜面以竖直的黑线表示[21]

胁变是一种对称二阶张量，有六个分量：三个纵向胁变 ε_{11}, ε_{22}, ε_{33} 和三个切向分量 ε_{23}, ε_{13}, ε_{12}．斜长石的两个取向态由横越 $b=X_2$ 的反映相关联．反映反转了 X_2 的符号，保留 X_1 和 X_3 不变．在这一操作下，带有奇数个"2"下标的张量分量符号改变．于是，自发胁变的非零分量分别为 $\varepsilon_{(s)23}$

和 $\varepsilon_{(s)12}$，即绕 X_1 和 X_3 的切胁变.

从结晶学数据可以估计出斜长石中与铁弹性有关的自发胁变. 对于呈现力学孪晶作用的各种变体. 晶胞角为 $\alpha=93.5\pm0.5°$, $\beta=116.0\pm0.5°$, $\gamma=90.5\pm0.5°$, 而且单斜长石为 $\alpha=90°$, $\beta=116.0\pm0.5°$, $\gamma=90°$. 采用正交轴系 $X_1=a^*$, $X_2=b$, $X_3=c$, 并且略而不计三斜的 γ 与 90° 之间的微小差别，自发胁变的两个分量为 $\varepsilon_{(s)12}=0$; $\varepsilon_{(s)23}=(\pi/360°)(\alpha°-90°)=0.03$. 与大多数铁弹体比较，这是一个相当大的自发胁变. 基于这一分析，两个取向态的自由能差似乎应取 $\Delta G\cong 4\varepsilon_{(s)23}\sigma_{23}$ 这一形式. 移动畴壁时最有效的应力应是 σ_{23}，即绕 X_1 或 a^* 的切应力.

Mügge 和 Heide[22] 曾证实了钙长石的力学孪晶作用. 在单轴应力下，钠长石与肖钠长石孪晶层相隔大约 0.03mm. 没有测量到矫顽应力，但已知它比 25×10^4N/cm^2 小得多. Laves[23] 证实了这一观察. 用针尖轻压歪长石 ($Na_{0.8}K_{0.2}AlSi_3O_8$) 的非孪晶解理薄层，在偏光显微镜下观察. 随着压力改变，钠长石的孪晶薄层出现，并随着宽度改变而消失.

在那些高温的品种中，压力孪晶作用较为容易产生，表明了 Al-Si 有序倾向于"冻结"在孪晶态，提高了矫顽应力. 有序钠长石对压力的反应将不形成孪晶，因为在孪晶作用过程中强的化学键必须断裂. 钠长石的 Si-Al 分布具有三斜对称性，而钙长石中却是单斜对称性. 因此，滑移孪晶在有序的富钙斜长石中更为容易. Starkey[24] 曾讨论了滑移下容易形成肖钠长石-钠长石孪晶与结构状态的关系.

§4.11 次发性铁性体

铁双电性是一种次发性的铁性现象，它产生于场感应下

的电极化，而不是象铁电体那样来源于自发极化．由于介电常数张量之差使取向态之间发生了转换．介电常数与胁变和磁化率一样是一种二阶张量．任何取向态在自发胁变上的不同也会导致电极化率和磁化率两者的不同．因此，所有的铁弹性体都是潜在可能的铁双电体和铁双磁体．

具有拟孪晶和明显介电各向异性的非极性晶体可以预期有铁双电性．反铁电材料如 $NaNbO_3$ 和 $SrTiO_3$ 则是有希望的候选者，因为它们的介电常数足够大，能对自由能函数的感生极化项有很大的贡献．低于 110K，$SrTiO_3$ 是铁弹性的，很可能也是铁双电性的．相变涉及对称性从立方（$m3m$ 晶类）转变到低温下四方（$4/mmm$）晶类．理想钙钛矿型结构的 TiO_6 八面体绕四重轴旋转．交错的八面体分别以顺时针和反时针方向旋转，使得 Sr^{2+} 离子周围结构折皱[25]．经过相变温度进行冷却时，四方 c 轴可能沿三个立方棱的任何一个方向，产生 90° 畴．该畴为铁弹性，光学上清晰可见．对于 $SrTiO_3$ 的无应力 90° 畴，自由能差与 $(\varkappa_{33}-\varkappa_{11})E^2$ 成正比．立方-四方相变时，介电常数或其斜率没有出现明显的不连续性，但低温下却出现介电常数的各向异性．介电常数大至 25000 已有文献报道[26]．低于 50K，观察到电的双滞后回线以及直流偏压下弱场介电常数的改变．这种行为可能与铁双电畴壁的运动有关．

磁化率的各向异性可能产生铁双磁性．磁化率与胁变和电极化率一样是一种极二阶张量，因此铁双磁性在对称性方面的要求与铁弹性和铁双电性一样．有自发磁化的材料中，铁双磁性会被更大的铁磁效应所掩盖．该效应最可能在反铁磁晶体中产生，因为 χ_{ij} 相对较小，而且在顺磁和抗磁固体中 χ_{ij} 是各向同性的．

氧化镍既是铁弹性又是铁双磁性的．高于 523K 的 Néel

温度时,NiO 是顺磁性的,具有立方岩盐的结构. 低于 T_N, Ni^{2+} 自旋的反铁磁有序造成了小的菱面体畸变. 单胞沿一条〈111〉体对角线略为收缩，立方轴之间的角度由 90° 变为 90°4′. 出现了结晶学孪晶作用，因为收缩可能沿四条体对角线的任何一条产生. 每一个畴光学上是单轴的，其光轴平行于收缩的方向. 双折射率 ($n_e - n_0 = 0.003$, 在 5900Å) 足够大,使得在偏振光下可以观察到畴[97].

在良好退火的晶体中，畴壁很容易由机械应力(铁弹性)或由磁场(铁双磁性)移动. 对于收缩轴平行于外加应力的那些畴,弹性能量最低. 畴壁可以移动几个 mm 的距离，用偏光显微镜可以观察到该运动. 移动畴壁只需要很小的机械应力($<10N/cm^2$). 用拇指与食指捏紧晶体，就可以把多畴样品转变为非孪晶态[98].

非孪晶的 NiO 晶体具有各向异性的磁化率. 对于沿[111]方向收缩的畴，平行于[111]的磁化率超过沿垂直方向所测得的值. 在低场下，磁化率的各向异性为 3.3×10^{-6}emu/g. 处在这么一种畴，自旋是在与[111]收缩方向垂直的(111)面上. 正如大多数反铁磁材料那样，垂直于自旋的磁化率最大.

5000Oe 的中等磁场就足以移动良好退火晶体的畴壁. 当最大的磁化率与外加磁场平行时,感生的磁能量(及总的自由能)最小. 收缩方向平行于 H 的反铁磁畴比其它取向更为有利. 对外加场的反应呈高度不稳定性，因为畴壁的运动很容易受晶体不完整性的阻止. 图 4.16 示出了铁双磁 NiO 畴壁的运动.

铁双弹晶体是次发性铁性体的一个类，其取向态表现在弹性柔量——一种四阶极张量的不同. Aizu[10] 业已报道 α-石英中铁双弹性的转换. 在外加应力下，两个孪晶区胁变不

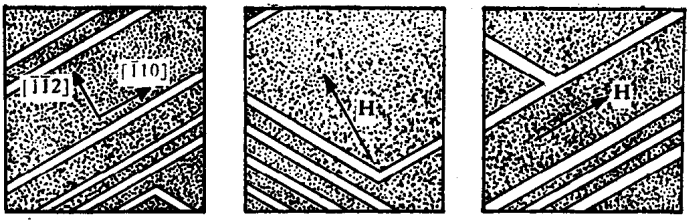


图 4.16　磁场作用下反铁磁 NiO 的畴壁运动．晶体为一薄片，边缘大约 1mm 厚，主面平行于(111)方向．首先沿 [11$\bar{2}$] 方向．然后沿 [$\bar{1}$10] 方向施加 25000 Oe 的磁场，以产生铁双磁转换．由于自发胁变与反铁磁有序有关，在偏振光下可观察到畴．从正交偏振器与分析器之间观察，晶体的主要部分是黑的，因为畴沿着[111]方向收缩．明亮条纹斜向左边和斜向右边分别相应于沿[$\bar{1}$11]和[11$\bar{1}$]方向收缩的畴[37]

同，这就产生了自由能差，使一种畴比另一种畴更有利，导致畴壁移动．铁双弹性是一种二级效应，这里取向态间的胁变差由外加应力产生．去掉应力，感生胁变和自由能差也消失了．因为两个孪晶区的光弹性张量不同，用光学的方法可以观察应力下畴的变化．光弹性即折射率随应力而改变，它与弹性一样是一种四阶张量．弹性常数不同的取向态表现在光弹性系数也不同．

β- 石英是六方晶系，晶类 622．当通过 573°C 相变温度冷却时，对称性降低到 32．随着从 β- 石英转变为 α- 石英，出现了转换孪晶．转换孪晶通常称为 Dauphiné 孪晶或电孪晶，由沿[001]方向(即三次轴)旋转 180° 相关的两个取向态组成．Dauphiné 孪晶通常以无规的复合平面将两个右旋的(或两个左旋的)单块组合起来．这种孪晶作用使晶体不能作为压电应用，因为它使 X_1 轴的方向及压电系数的符号反向．鉴于压电石英在通讯应用上的重要性，第二次世界大战期间，当时石英还十分希罕，就发展了石英去孪晶作用的技

术. Thomas 和 Wooster[20] 及另外一些人[19] 所提出的石英力学去孪晶方法是铁双弹性一个极为出色的例子.

当指的是同一套轴时, Dauphiné 孪晶不同的取向态表现在弹性常数不同. 晶类32有六个独立的柔量系数 s_{1111}, s_{1122}, s_{1133}, s_{1123}, s_{3333} 和 s_{2323}. 该孪晶是通过绕 X_3 旋转 180°, 使 X_1 和 X_2 的符号反向相关联. 在这种操作下, 带有奇数个"1"和"2"下标的极张量系数改变了符号. 于是, 两个取向态的 s_{1123} 改变了符号, 而其它的系数则没有改变. 在适当的应力 σ 下, Dauphiné 态之间的自由能差正比于 $s_{1123}\sigma^2$. 如图 4.17 所示, 与 X_2 和 X_3 相交 45° 的单轴应力对转换铁双弹性畴是有效的.

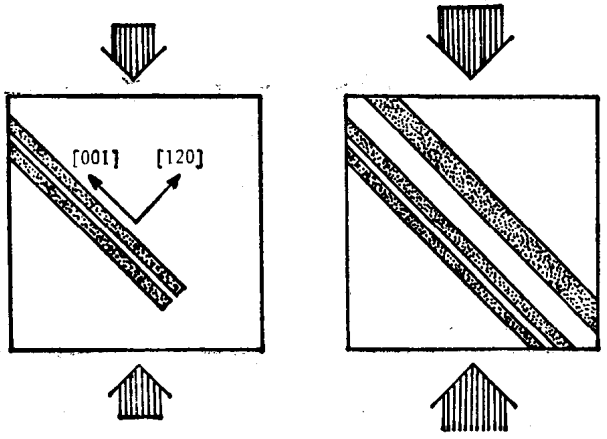


图 4.17 用与 X_2 和 X_3 成 45° 的外加单轴应力在石英中产生 Dauphiné 孪晶的铁双弹转换. 随着机械应力从 4.9 缓慢增加到 5.0N/cm², 孪晶的条纹图样突然改变. 样品大小为 5×5×3mm. 正交性轴($X_1X_2X_3$)分别相应于[100], [120], [001]晶轴. 晶体在正交偏振器与分析器之间沿 X_1 观察, 由于光弹性效应, 畴用肉眼可见, 除去应力时, 亮度反衬消失[11]

Dauphiné 孪晶操作使原子移动很小，而且不涉及 Si—O 键的断裂．从一个取向态转移到另一个取向态时，硅原子位移了 0.3Å，而氧原子大约是 0.6Å．横越复合平面的键角有一个不大的差别．在 α-β 转变时，Dauphiné 孪晶作用消失了．

当指的是一组共同的轴时，真正铁弹铁电的畴态不同表现在压电张量系数的不同．同时施加电场和机械应力时，晶体可以从一个态转换到另一个态．如果铁弹铁电体不仅仅是一种铁电体，也是一种铁弹体．这种材料不论用电场抑或机械力都能进行转换．而要转换一种真正的铁弹铁电体就需要同时施加两种力，因为它既不是铁电性的也不是铁弹性的．

既然所有的极性晶类都是潜在可能的铁电体，铁弹铁电体的可能来源则是十种非极性的压电晶类：222，32，$\bar{4}$，$\bar{4}2m$，422，$\bar{6}$，$\bar{6}m2$，622，23 和 $\bar{4}3m$．石英是潜在可能的铁弹铁电体，因为 Dauphiné 孪晶在压电常数以及弹性常数上不同．

卤砂 (NH_4Cl) 是唯一一种经证实的铁弹铁电体．在 −30℃，氯化铵经历了近二级相变，伴随着比热的 λ- 反常．不论高于或低于相变温度，晶体结构都是立方的，但空间群却由室温的 $Pm3m$ 变为低温的 $P\bar{4}3m$．NH_4Cl 结构类似于 CsCl 的结构，N 的坐标为 (0, 0, 0)，Cl 的坐标为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$．氢原子位于沿体对角线，构成 N—H—Cl 氢键．NH_4 四面体基团有两个可能的取向，氢原子在 $x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x$ ($x=0.153$) 或者在 $\bar{x}, x, x; x, \bar{x}, x; x, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$．室温下记录的中子衍射数据有利于 Frenkel 模型，这里两种取向之间存在着杂乱的无序分布[30]．在液态空气温度下，低于相变温度测量已确定了一种有序模型，其中只有一组位置被占据[31]．

不施加外力时，两个取向态能量上是相等的，因此低温下无疑地存在着畴．横越 (100) 的反映使两个态重合．这是一种非常精细的孪晶作用类型，因为两个取向态的物理性质几乎完全一样．只有用三阶张量的性能（例如压电性和电光效应）才能区别这两个态．

晶类 $\bar{4}3m$ 只有一个独立的压电模量 d_{123}，它使沿 [100] 的极化与绕 [100] 的切应力相关：$P_1=d_{123}\sigma_{23}$．对于两个取向态，d_{123} 大小相等，符号相反．横越 (100) 的反映使 X_1 变为 $-X_1$，而保留 X_2 和 X_3 不变．因此，对于由平行于 (100) 的镜面相关联的两个畴来说，d_{123} 转变为 $-d_{123}$．

氯化铵是一种潜在可能的铁弹铁电体，因为它的两个取向态的压电系数不同．沿 [011] 施加一单畴应力以及沿 [100] 外加一电场 E，使自由能 $G=2d_{123}\sigma E$ 有一个差．如果驱动势 ΔG 足够大，能克服畴壁运动的阻力，那么就会发生畴的转换．

Mohler 和 Pitka[32] 采用改变低温 NH_4Cl 畴结构的方法，做到了把压电系数 d_{123} 从零调到最大值 3×10^{-12}m/V．当晶体通过有序-无序相变点冷却时，沿 [111] 方向同时施加一单轴应力（~10bar[1]）与一直流电场（~10^6V/m），产生了畴的转变．对 NH_4Cl 压电系数的早期测量[33] 小了 100 倍，因为当时没有把畴的贡献考虑进去．

铁磁铁弹材料的不同畴表现在压磁系数的不同．菱铁矿 ($FeCO_3$) 在低于 30K 呈反铁磁性．磁结构（见图 4.18）由沿六方 c 轴排成一行的反平行 Fe^{2+} 自旋组成[34]．菱铁矿属于晶类 $\bar{3}m$，磁点群也是 $\bar{3}m$．不存在伴有时间反转的空间操作的对称元素 $\bar{3}'$ 和 m'．具有磁对称性 $\bar{3}m$ 的晶体是潜在可能的压磁体[15]．有两个独立的压磁系数 Q_{222} 和 Q_{123}．Q_{222} 使

1) 1 bar=10^6dyn/cm^2——译者注。

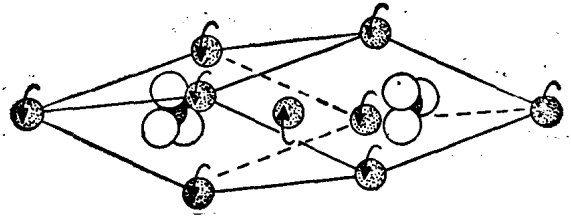


图 4.18　低温下菱铁矿的磁结构．菱铁矿具有方解石的结构，其中 Fe^{2+} 离子在单胞的 (0, 0, 0) 和 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 处．原点铁原子的磁矩平行于[111]，反平行于单胞中心的矩．两种自旋方向在其它反铁磁畴中都是反转的

沿 X_2 的张应力与同一方向的磁化相关；X_2 是垂直于二重对称轴 (X_1) 和三重对称轴 (X_3) 的结晶学方向[120]．压磁系数 Q_{123} 给出了绕 X_1 的切应力产生的沿 X_1 的磁化分量．

Borovik-Romanov 等人[35]曾研究了液氢温度下碳酸铁晶体的压磁效应．他们采用了一种磁扭力天平，把装有样品的压机悬挂在磁铁的两个极部之间．测量了 Q_{123}，但 Q_{222} 在观察极限以下．Q_{123} 的量值对退火过程中的偏压十分敏感．当通过 Néel 点冷却并没有应力偏压时，该效应变得更小，估计可能是因为反铁磁畴的缘故．反铁磁菱铁矿的畴是 180° 类型，畴内所有自旋都是反转的(见图 4.18)．毗邻畴的磁结构由伴有时间反转 m' 把 Q_{123} 变成 $-Q_{123}$ 的横越 $(2\bar{1}0)$ 的反映相关联，使得两个畴的压磁系数符号相反．因此，菱铁矿是一种潜在可能的铁磁铁弹晶体，其中畴可由同时施加机械应力和磁场转换．磁场必须沿 X_1 方向，同时绕 X_1 必须有切应力．

一种材料电变量与磁变量之间的偶合称为磁电效应．更精确地说，它是一种与外加电场成线性正比的磁化．电感生磁电效应的解析形式是 $M_i=\alpha_{ij}E_j$，而磁感生的效应是

$P_i=\alpha_{ij}H_j$. 下标是指右手笛卡儿坐标系的三个方向，α_{ij} 系数是与场无关的磁电系数.

Landau 和 Lifshitz[86] 应用对称性的论点来预计磁电效应的存在，并且证明了长程磁序的必要性，尽管并不是充分必要的. 在 90 个磁点群中，有 58 个允许有磁电性[15]. Bertaut 和 Mercier[87] 曾评述了其实验方法和理论观点的最新进展. 曾测量了大约 20 种材料的磁电系数，其中包括 Cr_2O_3，$LiFePO_4$（磷铁锂矿）和 $LiMnPO_4$（锰磷锂矿）.

在 50K时，$LiFePO_4$ 经历了顺磁-反铁磁相变. 在顺磁区收集的磁化率数据表明了典型的 Curie-Weiss 行为，有效原子矩为 $5.45\mu_B$，外推 Curie 常数为 88K[88]. Bozorth 和 Kramer[39] 在组成为 $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ 的矿物样品中得到大体类似的结果：$T_N=42$K，$p_{eff}=6.1\mu_B$，$\Theta=80$K.

磷铁锂矿与橄榄石是同构的；斜方单胞的晶格参数是 $a=10.31$，$b=6.00$，$c=4.69$Å. 空间群为 $Pnma$，每个单胞四个分子. 两价铁原子占据镜面位置（等效点 4c），坐标为 $\pm(0.28, 0.25, 0.98; 0.22, 0.75, 0.48)$. 低温中子衍射研究得出的磁结构为两个 Fe^{2+} 自旋平行于 $+b$，另外两个平行于 $-b$. 对于反铁磁 180° 畴，全部四个自旋都反转.

磷铁锂矿的磁结构符合磁点群 mmm'，是磁电群之一. 符号 m' 的意思是垂直于 c 的镜面操作包含时间反转算符. 时间反转将自旋取向改变 180°，因为磁矩与移动的电荷有关. mmm' 唯一的非零磁电系数是 $\alpha_{12}=\alpha_{21}$. Bertaut 和 Mercier[87] 曾报道过该值为 10^{-4}. 用 Gauss 单位，α 是无量纲的.

磁电测量为反铁磁畴的存在提供了充足的证据. 两个畴的磁电系数 α_{12} 大小相同，符号相反. 如果把样品的温度提高到高于 Néel 温度，并经过相变温度冷却，α 的符号可以是

正的或负的．快速冷却产生了这两种畴．粉末样品不呈现磁电效应，除非在偏压场下退火以消除两个畴之间的简并性[40]．这个方法的原理十分简单．在电场中，一个畴的感生磁化与另一个畴的正相反．这时如果加上磁场，两个时间反转结构的能量就不同，使得其中一个畴比另一个畴更有可能存在．刚刚低于 Néel 点，这时的矫顽场最小，单畴化工作得最好．

§4.12 铁性体的对称种类

由 Aizu[11] 和 Shuvalov 发展的铁性种类的符号已经获得广泛的承认，因为它对伴有位移性相变的对称性改变提供了一种简洁的描述．在 120°C，$BaTiO_3$ 的立方-四方相变用如下表示

$$m\,3\,m(3)D4\;F\,4mm$$

上述符号以高温原型点群 ($m3m$) 开始，以低温铁性点群 ($4mm$) 结尾．F 说明晶体是铁电性的．$D4$ 表示自发极化沿四重对称轴有一限定取向．符号中用 (3) 表示存在三根等效的四重轴．该数是畴不同取向数的半数，因为极化可以沿不论正的或负的方向取向．

用绘图法可以推导出与一定的原型对称性有关的各种铁性种类．考虑四方晶类 $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}=4/mmm$，即钛酸铋 ($Bi_4Ti_3O_{12}$) 的原型对称性．把表示自发电极化的极矢量加到 $4/mmm$，以推导出铁性种类；各种派生对称性的可能性取决于极化矢量的取向．把矢量沿着 z 轴（即四重对称轴）放置，就破坏了镜面和垂直于 z 的二重轴．因此，铁电态的对称性是 $4mm$，而 Aizu 符号是 $4/mmm(1)D4F4mm$．表 4.3 列表示出原型点群 $4/mmm$ 的全部七个铁电种类．在铁电态

$4/mmm(4)A4Fm$ 中，极化矢量在垂直于四重轴的 (001) 面的任意方向上.

表 4.3 原型对称性 $4/mmm$ 的铁电态

极化方向	分　　量	
[001]	$P_x=P_y=0\neq P_z$	$4/mmm(1)D4F4mm$
[100]	$P_x\neq 0=P_y=P_z$	$4/mmm(2)D2Fmm2$
[110]	$P_x=P_y\neq 0=P_z$	$4/mmm(2)D2Fmm2$
[u0w]	$P_x\neq 0=P_y\neq P_z$	$4/mmm(4)A2Fm$
[uuv]	$P_x=P_y\neq 0\neq P_z$	$4/mmm(4)A2Fm$
[uv0]	$P_x\neq P_y\neq 0=P_z$	$4/mmm(4)A4Fm$
[uvw]	$P_x\neq P_y\neq P_z=0$	$4/mmm(8)A1F1$

铁电态的对称性是 $4/mmm$ 的极性子群，但不是所有的 $4/mmm$ 极性子群都产生铁电态. 例如，子群 2 和 4 在表 4.3 中就找不到.

铁弹种类用类似的方法推导. 自发弹性胁变用一对大小相等但方向相反的矢量表示. 把这对矢量加到原型对称性上就产生铁弹种类. 如果原型对称性是有中心的，铁弹态将不是铁电态，因为矢量对绝不会破坏对称中心. 另一方面，如果原型对称性是无中心的，自发弹性胁变就可能伴随有自发极化，使得该态既是铁电态又是铁弹态. 压电系数将胁变与极化偶合. 把沿着[110]的自发胁变加到原型对称性 $\bar{4}2m$，给出了派生对称性 $mm2$. 钼酸钆就是这样一种铁弹铁电体.

铁弹体有两个或两个以上稳定的取向态，即使在没有施加外力的情况下也如此，用机械应力可以把它从一个态转变到另一个态. 象铁电性的情况一样，在微观标度上存在着赝对称性，原子对处在近乎对称的位置，距离差为 0.1Å 或更小. 铁弹性常常伴随着附加协同现象的开始. 钼酸钆是一种

铁弹铁电体，Nb_3Sn 和 V_3Si 是铁弹超导体，而 Mn_3O_4 可以预计是一种铁弹体又是铁磁体[8].

铁磁种类略为复杂，因为磁化矢量是轴张量，而且在推导磁点群时必须考虑时间反转算符. 不过，由于磁弹与磁电效应，也出现了一些有趣的相互作用现象.

Aizu[11]曾研究了原发性铁性材料的对称性要求. 在铁电体的 88 种对称性种类中，只有 55 种的自发极化方向可以反转. 而其余的 33 种，P_s 矢量可以重新取向但不能反转. 有 94 种全铁弹种类，其中 $Pb_3P_2O_8$ 就是一个例子[41]. 磷酸铅的 Aizu 符号是 $\bar{3}m(3)D2F2/m$，表明对称性从三方点群 $\bar{3}m$ 改变到单斜点群 $2/m$. 自发胁变沿 $\bar{3}m$ 三根二重轴的任何一根出现.

尽管目前只有为数不多的有文献记载的实例，次发性铁性现象可以证明是相当普遍的，因为它的对称性要求并不特别严格[42]. 在具有本征介电各向异性的晶体中，94 种铁弹种类中任何一种都有希望具备铁双电性. 钛酸锶属于种类 $m3m(3)D4F4/mmm$. 氧化镍及其它反铁磁的铁弹体有希望呈现铁双磁性. 在 90 种磁点群中，35 种是潜在可能的铁磁铁弹体，而 40 种则是潜在可能的铁磁铁电体. 铁双弹和铁弹铁电现象比较不那么普遍，因为只有 5 种纯粹的铁双弹种类与 15 种纯粹的铁弹铁电体，其中 NH_4Cl 是种类 $m3m(2)F\bar{4}3m$ 的一个例子. 石英既是铁弹铁电性又是铁双弹性的十个种类之一——$622(2)F32$ 种类的代表.

参 考 文 献

[1] von Hippel, A. R., "Dielectrics and Waves", New York, John Wiley and Sons, 1954.

[2] Smith, C. S., In: Seitz, F., Turnbull, D. (Eds), "Solid State Physics", Vol.6, p. 175, New York, Academic Press, 1958.

[3] Beerman, H. P., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 737 (1967).
[4] Jaffe, H., *Phys. Rev.*, **66**, 357 (1944).
[5] Tanenbaum, M., In: von Hippel, A. R. (Ed.), "The Molecular Designing of Materials and Devices", p. 227, Cambridge, Mass., M. I. T. Press, 1965.
[6] Newnham, R. E., Wolfe, R. W., Dorrian, J. F., *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1029 (1971).
[7] Nakamura, E., Mitsui, T., Furuichi, J., *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1477 (1963).
[8] Abrahams, S. C., Keve, E. T., *Ferroelectrics*, **2**, 129 (1971).
[9] Keve, E. T., Bye, K. L., Whipps, P. W., Annis, A. D., *Ferroelectrics*, **3**, 39 (1971).
[10] Aizu, K., *J. Phys. Soc. Japan*, **34**, 121 (1973).
[11] Aizu, K., *Phys. Rev.*, B**2**, 754 (1970).
[12] Goldsmith, G. J., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 322 (1956).
[13] Weider, H. H., *J. Appl. Phys.*, **30**, 1010 (1959).
[14] Hainsworth, F. N., Petch, H. E., *Can. J. Phys.*, **44**, 3083 (1966).
[15] Birss, R. R., "Symmetry and Magnetism", Amsterdam, North Holland Publishing Co., 1964.
[16] Sherwood, R. C., Remeika, J. P., Williams, H. J., *J. Appl. Phys.*, **30**, 217 (1959).
[17] Williams, H. J., Sherwood, R. C., Remeika, J. P., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1772 (1958).
[18] Abrahams, S. C., *Mat. Res. Bull.*, **6**, 881 (1971).
[19] Klassen-Neklyudova, M. A., "Mechanical Twinning of Crystals", New York, Consultants Bureau, 1964.
[20] Rogers, A. F., Kerr, P. K., "Optical Mineralogy", New York, McGraw-Hill Book Co., 1942.
[21] Bragg, W. L., "Atomic Structure of Minerals", Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1937.
[22] Mügge, O., Heide, F., *Neues jb. Mineral. Abt.*, A**64**, 163 (1931).
[23] Laves, F., *Naturwissenschaften*, **39**, 546 (1952).
[24] Starkey, J., *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **47**, 257 (1967).
[25] Axe, J. D., *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, **7**, 89 (1971).
[26] Saifi, M. A., Cross, L. E., *Phys. Rev.*, B**2**, 677 (1970).
[27] Roth, W. L., *J. Appl. Phys.*, **31**, 2000 (1960).

[28] Slack, G. A., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1517 (1960).

[29] Thomas, L. A., Wooster, W. A., *Proc. Roy. Soc.* (Lond.), **A 208**, 43 (1951).

[30] Levy, H. A., Peterson, S. W., *Phys. Rev.*, **86**, 766 (1952).

[31] Goldschmidt, G. H., Hurst, D. G., *Phys. Rev.*, **83**, 88 (1951).

[32] Mohler, E., Pitka, R., *Solid State Commun.*, **14**, 791 (1974).

[33] Bahrs, S., Engl, J., *Z. Phys.*, **105**, 470 (1937).

[34] Pickart, S. J., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **5**, 357 (1960).

[35] Borovik-Romanov, A. S., Aleksanjan, G. G., Rudashevskij, E. G., "Int. Conf. on Magnetism and Crystallography", Kyoto, Japan, Paper 155, 1962.

[36] Landau, L. D., Lifshitz, E. M., "Electrodynamics of Continuous Media", Rading, Mass., Addison-Wesley Publishing Co., 1960.

[37] Bertaut, E. F., Mercier, M., *Mat. Res. Bull.*, **6**, 907 (1971).

[38] Santoro, R. P., Newnham, R. E., *Acta Cryst.*, **22**, 344 (1967).

[39] Bozorth, R. M., Kramer, V., *J. Phys. Radium*, **20**, 393 (1959).

[40] Shtrikman, S., Treves, D., *Phys. Rev.*, **130**, 986 (1963).

[41] Brixner, L. H., Bierstedt, P. E., Jaep, W. F., Barkely, J. R., *Mat. Res. Bull.*, **8**, 497 (1973).

[42] Newnham, R. E., Cross, L. E., *Mat. Res. Bull.*, **9**, 927, 1021 (1974).

第五章　光学材料

透明材料的折射率等于光在真空中的速度与在材料中的速度之比．气体由于密度低，它的折射率靠近于 1；而液体与固体的折射率 n 的范围在 1.3 与 3 之间．n 的大小主要决定于堆积的密度和离子的极化率．高极化率基团的密堆积排列产生大的折射率．

折射率与波长有关，由此引起了色散．就大多数透明物质而言，λ 减小 n 就增加；紫光的折射率一般比红光的折射率大百分之几．在紫外区中色散是由电子跃迁引起的．当光的能量接近于跃迁所要求的数值时，电子受迫振幅很大，产生了大的极化率和大的折射率．

光通讯系统所用的许多新型器件要求透明材料具有大的折射率．这表明在近紫外区跃迁的材料特别令人感兴趣．折射率与带隙能 E_g 成反比．Wemple 和 Didomenico[1] 曾证明了氧化物有如下的近似关系：

$$n^2 \cong 1 + \frac{15}{E_g}$$

式中 E_g 以电子伏为单位表示．其它类型材料的常数可能略有不同．假定一种氧化物在整个可见光区是透明的，则带隙能至少应是 $hc/4000\,\text{Å} \cong 3\,\text{eV}$，代入该方程可得出 $n \cong 2.5$．要获得更高的折射率，必须关小窗口而提高波长最小值．传输所要求的最短波长决定了折射率的最大值．

Gladstone-Dale 经验关系式在估算折射率方面十分有用

$$n = 1 + \rho \sum_i p_i k_i$$

式中 ρ 是密度，p_i 和 k_i 是第 i 个分量的重量百分数与折射率系数．表 5.1 列出折射率系数的简表．为了阐明其用法，我们推算了镁铝榴石 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 的折射率估算值．其分子量为 402，密度为 3.56．氧化物组分为 $3MgO+Al_2O_3+3SiO_2$，其重量百分数为 $3\times40/402$，$102/402$ 和 $3\times60/402$．用表 5.1 中的 k 值代入 Gladstone-Dale 式，得到 $n=1+3.56(0.3\times0.20+0.253\times0.20+0.447\times0.21)=1.71$，与观察值 1.72 良好符合．对于大多数氧化物来说，该方程符合程度在 5% 以内．其所以符合得这么好，是因为原子极化率的加和性，该极化率从一个化合物变到另一个化合物时变化很小．

表 5.1 中有一些氧化物组分具有异常高的折射率系数．例如 TiO_2 的 k 值是其它大多数氧化物的二倍．这是在非常靠近紫外区存在着电子跃迁的氧化物之一，即从 O^{2-} 的 $2p$ 轨道到 Ti^{4+} 的 $3d$ 轨道的跃迁．低激发态的存在增大了电子极化率，而它又对许多钛酸盐中的折射率、介电常数和铁电性作出

表 5.1 Gladstone-Dale 关系式使用的一些普通氧化物组分的折射率系数(取自 Larsen 和 Berman[2])

	分子量	k		分子量	k
H_2O	18	0.34	Y_2O_3	226	0.14
Li_2O	30	0.31	La_2O_3	326	0.15
Na_2O	62	0.18	Bi_2O_3	464	0.16
K_2O	94	0.19	CO_2	44	0.22
BeO	25	0.24	SiO_2	60	0.21
MgO	40	0.20	TiO_2	80	0.40
CaO	56	0.23	ZrO_2	123	0.20
SrO	104	0.14	SnO_2	151	0.15
BaO	153	0.13	N_2O_5	108	0.24
PbO	223	0.15	P_2O_5	142	0.19
B_2O_3	70	0.22	Nb_2O_5	268	0.30
Al_2O_3	102	0.20	SO_3	80	0.18

贡献.

低损耗光学传输线路的发展对于激光通讯系统的付诸实现有着决定性的意义. 在玻璃纤维光波导中，光束被限制在波导内并沿着圆形截面的实心玻璃纤维传输. 纤维的直径小于 1 毫米，可以装制成束，作为光缆加以铺设.

已发展了自聚焦型纤维来控制光的折射率. 通过使纤维中心的折射率比表面处的折射率高，由纤维一端入射的光束能通过内全反射沿着波导传输. 采用离子交换法，例如，在玻璃纤维中用极化率较小的钠离子来取代铊离子，可获得所需要的折射率分布. 靠近表面的离子要比中心的离子更为快速地被取代，造成了一种组分的梯度和折射率的梯度，使得芯折射率高，外层折射率低，从而使光束聚焦在中心.

对于长距离传输的通讯系统，传输信号的损耗必须保持在很低的水平，即低于每公里 20 分贝. 对于短的波长，玻璃中不均匀性所造成的体散射损耗十分重要；在红外波长，振动损耗则是主要问题；而在可见光波长范围内，则主要是由过渡金属杂质所引起的损耗[3]. 杂质所造成的吸收主要来自铁、钴和铬离子. 如果希望获得每公里 20 分贝以下的吸收损耗，就有必要把这些杂质离子的浓度控制在十亿分之几以下. 氢氧根离子是另外一种重要的杂质，因为 O—H 伸张频率的三次和四次谐波在 9500 和 7250 Å 处.

§5.1 光　泽

折射率决定了光从表面反射的强度. 固体的光泽就是指固体在反射光时的外观. 光在一个光滑表面垂直入射时，反射强度与入射强度之比为

$$R=\frac{(n-1)^2+n^2k^2}{(n+1)^2+n^2k^2}$$

式中 n 为折射率，k 为吸收率. 对于透明的材料，$k=0$，因此 R 只取决于 n. 低折射率的固体大约只有 2% 的光线被反射，因此有一种类似玻璃的外观. 金刚石的反射率高 ($n=2.41$，$R=17\%$)，从而赋予金刚钻以十分明亮夺目的光泽.

表 5.2 比较了不同固体的光泽. 大多数离子固体折射率低，具有玻璃似的光泽. 共价键成分越多，折射率也越大，从而有着类金刚石的光泽. 金属的吸收系数大，因而反射率高.

不是所有的固体都有平滑的表面. 表面粗糙度产生的漫散射导致暗淡的光泽，例如粘土块. 新的解理面和表面膜由于干涉效应可产生虹彩的光泽. 纤维石(一种纤维状石膏)呈现出丝状的光泽.

表 5.2 几种光泽类型的反射系数及矿物实例[41]

	R	实	例
透明晶体			
半玻璃光泽	<4%	萤石	CaF_2
玻璃光泽	4—8%	黄玉	$Al_2SiO_4F_2$
亚金刚石光泽	8—14%	锆石	$ZrSiO_4$
金刚石光泽	14—21%	金刚石	C
亮金刚光泽	>21%	朱砂	HgS
不透明晶体			
亚金属光泽	<20%	钛铁矿	$FeTiO_3$
金属光泽	20—50%	辉钼矿	MoS_2
亮金属光泽	>50%	金	Au

§5.2 双折射和晶体结构

晶体的光学性质可由折射率椭球示性体直观看出，该椭球体示出折射率随振动方向的变化. 从中心到表面的每个径向矢量代表一个振动方向，其长度示出了平行于径向矢量振动波的折射率.

象物理性质的所有几何表示那样，折射率椭球体应当包括点群的对称元素(Neumann 定律)。旋转椭球和球是一般椭球的两种特殊情况，这里两根或所有三根主轴是等效的。一般椭球的点群对称性为 $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ (可缩写为 mmm)，其二重轴平行于三根主轴。所有属于斜方、单斜和三斜晶系的结晶学点群是 mmm 的子群，因此其光学性质可由一般椭球体示性。折射率椭球体的取向受到斜方和单斜晶体中的对称性的约束。对于斜方晶体，主轴平行于结晶学轴即三根二重轴。在单斜点群中，只有一根二重轴，因此折射率椭球体只受到一根平行于二重轴 b 的主轴的约束。

一般椭球不具有高于二重轴的转动对称性。因此，三方晶体的三重轴平行于 c 就对折射率椭球施加了进一步的限制。三方晶体的折射率椭球是一种圆形截面垂直于 c 的旋转椭球。圆具有三重轴对称性，而椭圆则未具有这种对称性。同样的论点对于四方和六方晶体也一样成立。

立方晶体含有四根三重轴，使椭球转变为球。于是各个振动方向的折射率一样，使得立方晶体在光学上呈各向同性。

透明材料中折射率与电子极化的平方根成正比。后者又

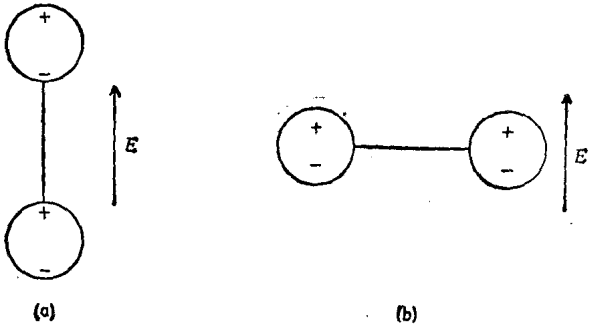


图 5.1 静电场中的双原子分子

依次正比于晶体中的离子极化率与局部电场. W. L. Bragg[5] 计算了方解石与霰石,示出了双折射与结构之间的关系.

试举例说明,考虑图 5.1 中的双原子分子. 在图 5.1(a) 中,光波的电矢量与分子的长度平行;而在图 5.1(b) 中则是垂直的. 原子的电偶极矩等于局部电场与极化率的乘积. 局部电场是外加电场 E 与同毗邻原子有关的偶极场的矢量和. 在平行取向[图 5.1(a)],毗邻原子的偶极场增强了 E,使得两个原子进一步极化,导致了这一极化方向的偶极矩和折射率加大. 图 5.1(b) 所出现的效应正相反. 这里偶极场与 E 方向相反,使偶极矩和折射率减小. 于是,平行于分子的偏振波要比垂直于分子的偏振波传播得更慢,从而在分子排成直线的晶体中产生了双折射.

许多含有分子基团的化合物,其双折射可用这一方式加以解释. 表 5.3 示出了一些例子. 当分子基团相互平行时,光学折射率椭球体模拟了分子的形状. 方解石中,扁平的 CO_3^{2-} 基团给出一种垂直于 c 的扁平折射率椭球体.

当扁平的分子相互平行时,产生了大的负双折射,其最低折射率的振动方向与分子平面垂直,如萘中的情况. 当平面的分子基团不是相互平行,而是平行于共同的方向时,则出现了正的双折射,其大的折射率振动方向沿着同一的方向. 球霰石(μ $CaCO_3$)就是一个例子.

对于线型或近乎线型的基团,当它们是相互平行时,产生正的双折射;而当它们不是相互平行时,却处在与共同方向垂直的同一个平面时,产生了负的双折射.

由于色散关系,折射率与光学的带隙 E_g 密切相关,这两者常常与结构的变化有关. ZnS 和 SiC 多型物就是很好的例子[6,7]. 它们的结构处在立方闪锌矿结构与六方纤锌矿结构之间,因此不同的多型物可以用参数 α 来表征,α 即指按六方

密堆积顺序堆积层的百分数. 对于3C型的闪锌矿, $\alpha=0$; 纤锌矿的 $\alpha=1$; 所有其它的多型物则在0与1之间.

表5.3 具有平行的非球形基团或分子的晶体的光学常数

	分子形状	α	β	γ	光性符号
$Ca(OCl)_2\cdot 3H_2O$	线型	1.535	1.535	1.63	+
$NaNO_2$	钝角V型	1.340	1.425	1.655	+
$KClO_3$	矮锥型	1.410	1.517	1.524	−
$C_{10}H_8$	平行平面扁平型	1.422	1.775	1.932	−

这些化合物有几种物理性质与 α 有关, 其中包括吸收边, 颜色和双折射(图5.2). 正如所预期的那样, 当 α 接近于零, 由于结构变得更靠近于等轴时, 双折射消失了.

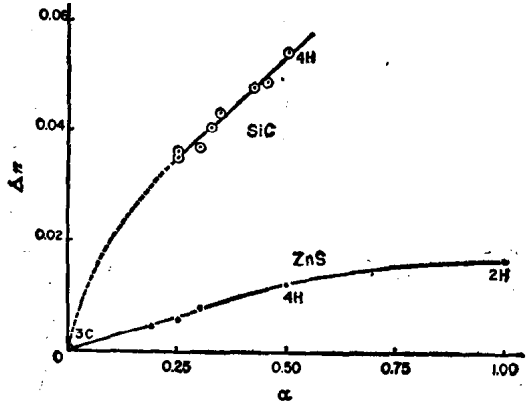


图5.2 几种ZnS与SiC多型物的双折射 Δn 与六方密堆积率 α 的关系图[6,7]. 随着立方密堆积层百分数的增加, 折射率减低, 因为立方晶体光学上是各向同性的

§5.3 光学窗口

棱镜、透镜、窗口及其它光学部件均要求材料透过波长范

围很宽的光. 最令人感兴趣的范围是在可见光与近红外光区之间，而电子的禁带宽度把该范围限制在短波长区 $\lambda_{min}=hc/E_g$，这里 h 是 Planck 常数，c 是真空中的光速，E_g 为带隙能量. 而在另一方面，红外波段发生的晶格振动决定了所透过的最大波长. 在这两个限制之间所观察到的弱带一般是与杂质有关，因此必须设法加以控制.

为了尽可能使窗口有更宽的透过范围，最好要求有很高的带隙能和很低能量的振动模式. 只有金刚石接近于满足这些条件. 它具有宽的带隙(6 eV)，而红外区却未出现振动模式，只是它的价格过于高昂. 硅和锗也是很好的红外窗口，但由于其带隙窄而无法透过可见光. 大多数的其它化学单质是金属或气体，因此都不适合于用作窗口.

所有的化合物都具有局部的偶极矩与红外区的振动模式. 毗邻阳离子与阴离子相互间异向振动的伸缩模一般使红外窗口受到了局限. 最高频率的红外振动模式通常包含低配位数的强键合离子. 例如，在镁硅酸盐中，Si—O 吸收带比 Mg—O 吸收带频率低. 遗憾的是，最强键合材料也具有最高能量的红外振动模式，因为正是它们具有最宽的带隙.

多原子无机离子呈现出特征的红外谱线，这对化学鉴定和结构分析十分有用. 强键合的三角形基团 (CO_3^{2-}, BO_3^{3-}, NO_3^-)在靠近 7μ 处有一条很强的吸收带. 四面体离子 SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- 在 9 与 10μ 之间有一个吸收带. 角锥形基团如 ClO_3^-, BrO_3^- 和 IO_3^- 在 10—13μ 波长较长的范围内有一条谱带. 这些谱带是主带，不过每个基团还呈现出许多较弱的吸收谱，它有助于使这一鉴定更为肯定. 氢键的伸缩振动都在 3μ 附近.

原子质量与键强一样也很重要. 重原子比轻原子的谐振频率低. 因此，O—H 键的谐振频率很高，尽管该键并不特别

强. 基于同理，可用重的碱金属卤化物(如碘化铯)作为红外窗口. 简言之，远红外透射要求化合物质量要大，成键要弱(力常数低和配位数高). 不过，这种晶体的机械性质都趋向于差些.

表 5.4 红外窗口材料[8]

IRTRAN 系列 (红外透明材料)	组 成	透 射 范 围
1	MgF_2	0.4— 9μ
2	ZnS	0.3—15μ
3	CaF_2	0.2—12μ
4	ZnSe	0.5—22μ
5	MgO	0.2— 9μ
6	CdTe	0.8—32μ

已经发展了经久耐用的红外材料作为导弹的顶罩以及在许多军事上、工业上的红外应用. 柯达公司的 IRTRAN(红外透射材料) 系列就是用热压法制造的典型多晶红外窗口. 这些材料机械性能强，在广泛的环境条件下化学和热稳定性好. 红外透射材料的透射范围(见表 5.4) 表明，原子序数大的化合物较优越，因此象碲化镉这种材料就可用作红外窗口. 其缺点是由于折射率高，导致反射损耗大，由于带隙窄所造成的短波长透射能力差以及机械性能太软.

许多无机晶体在红外区的某些特征波长下变成高反射性. 其反射率接近于金属的反射率，不过仅局限于与红外吸收主带有关的狭窄的特征谱线区内. 正是由于这一谱带，某些碱金属卤化物晶体可制成优良的选择性反射器. 相应于高反射率区的红外波长可由连续光源在一些晶体表面的连续反射而分离出来. 接近单色的反射束就称为剩余射线或残余射线 (rest strahlen). 含有低原子量元素的晶体有着短波长的剩余射线. 一些碱金属卤化物的剩余射线

波长如下：LiF 20μ，NaCl 52μ，KCl 63μ，KBr 82μ．溴碘化铊(KRS-5)的剩余射线是在远红外区的 120μ 处．溴碘化铊具有 CsCl 的结构，而大多数其它的碱金属卤化物却为岩盐的结构(图 5.3)．

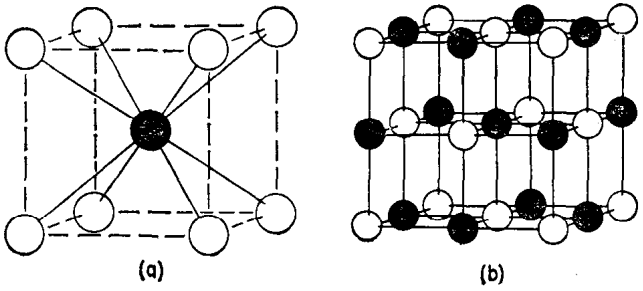


图 5.3　氯化铯 (CsCl) (a)和岩盐(NaCl) (b)的结构

曾制订了广泛的研究计划来获得适用于高功率红外系统的材料．在 10.6μm 波长区运转的 CO_2 激光器与在 2—6μm 波长范围运转的化学激光器都需要窗口材料．某些材料对 10.6μm波长的光有很高的吸收，但在 2—6μm 范围内却足够透明．这一点十分重要，因为用于很靠近红外的窗口材料，例如硅、锗和碱土金属氟化物比起 KBr，KCl 及其它 10.6μm 的窗口材料来，机械性能及热性能均更好．

已经把特定条件下窗口能透射的总功率看成是一种品质因子[9]．由于厚度的变化以及折射率随温度的变化而造成的光学失真是一个值得考虑的重要问题．对于碱土金属氟化物来说，热膨胀效应以及折射率随温度变化的效应彼此间几乎相抵销，其结果光学失真要比其它材料小．10cm BaF_2窗口可允许的温度梯度是 50K，相比之下其它大多数 4μm 的窗口材料则是 1K 左右．在小窗口(1cm)的情况下，可设法进行边缘冷却，因而径向热流更为重要．在这些情况下，硅由于热导

率大而具有高的品质因子.

§5.4 颜　色

宝石及其它有色无机固体能吸引人的色彩通常是由于在可见光谱区存在着吸收带,尽管衍射效应有时是重要的,例如蛋白石的情况. 可见光的范围从4000Å延伸至7000Å; 在这个范围内, 电子跃迁最为重要. 存在着四种普通的类型: (1) 过渡金属、稀土或其它具有不完全满填电子壳层的离子的内跃迁; (2) 电子从一个离子转移到另一个离子的电荷转移过程; (3) 与晶体缺陷有关的电子跃迁; (4) 带隙间跃迁——许多半导体化合物中的本征着色. 类型(1)—(3)通常与少量的杂质或缺陷有关,而类型(4)则是一种体型性质.

表5.5 光谱颜色、波长及其补色

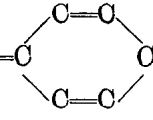
λ(Å)	光谱颜色	补色
4100	紫罗兰	柠檬黄
4300	靛蓝	黄
4800	蓝	橙
5000	蓝绿	红
5300	绿	紫
5600	柠檬黄	紫罗兰
5800	黄	靛蓝
6100	橙	蓝
6800	红	蓝绿

以下一些例子可用来阐明晶体中颜色的不同类型和成因. 表5.5示出了光谱的颜色及其波长. 当吸收带从透射光束中除去了某种颜色,人眼就收集了剩余的颜色,即"看到"了所除颜色的补色. 因此, 当红光被吸收时, 例如被橄榄石中Fe^{2+}所吸收, 晶体出现的补色为绿色. 在含有过渡金属离子

的氧化物和氟化物中，吸收带和颜色主要取决于离子的本质，其次取决于晶体场的强度和对称性．离子的电子组态最为重要．因此，有五个 $3d$ 电子成相当稳定的半满填壳层的 Fe^{3+} 的光谱与 Fe^{2+} 的差别很大．金绿宝石 $(Al, Fe^{3+})_2BeO_4$ 与橄榄石 $(Mg, Fe^{2+})_2SiO_4$ 具有几乎同样的结构，可是光谱却差别很大．三价离子在紫外区吸收，从而赋予了金绿宝石一种浅黄的补色[10]．

一些晶体在不同的偏振方向上显示出不同的光吸收．这种效应在双轴晶体中称为多向色性；在单轴晶体中则称为二向色性．立方晶体在正常情况下不应有不同的光吸收．有一些矿物（例如堇青石）甚至在非偏振光下多向色性也很明显．电气石（属 $3m$ 晶类）在垂直于三重轴的振动方向上光吸收强烈；而在电矢量平行于 c 时却只有弱吸收．多年来，矿物学家用正交电气石晶体制成的电气石"夹具"在偏振光下来检验矿物就是这个道理．电气石的二向色性来自从 $Fe^{2+}(t^4e^2)$ 到 $Fe^{3+}(t^3e^2)$ 的电荷转移跃迁[11]．电气石中，二价和三价铁离子分别占据八面体格位，这些八面体由硼硅酸盐基团隔开，类似水镁石结构．八面体在平行于(0001)的平面中共棱，以致于当光波的电矢量垂直于 c 时，电子在八面体之间移动，从一个阳离子跳到下一个阳离子，从而吸收光．

在有机的二向色性材料中，当电极化矢量平行于发色基团的方向，例如沿着—N═N—或



化学键的方向产生了内吸收．如果这些基团在晶体中相互平行排列，就产生了强的多向色性．

晶体场在决定过渡金属化合物的颜色方面颇为重要，因为未满填的 $3d$ 壳层是位于离子的外层．另一方面，稀土离子

的颜色对结构就不敏感，因为 $4f$ 壳层深藏在原子的内部．在氧化物和氟化物中，过渡金属离子通常呈四面体或八面体配位．这两种配位通常有着光的同不谱和不同的颜色，这是因为对于四面体和八面体的晶体场，电子基态常常不一样．例如，Co^{2+} 在四面体环境中的基态为 $e^4t_2^3$；而在八面体晶体场对称的情况下，却为 $t_{2g}^5e_g^2$．不仅场的对称性是重要的，强度同样也很重要．含铬的氧化物就说明了这一点．氧化铬(Cr_2O_3)、绿宝石和大多数含铬的氧化物是绿色的；而红宝石、尖晶石及其它一些化合物则是红色的．变石是红色的或绿色的，这取决于照射的光源．Cr^{3+} 的强吸收带随晶体场增大而往高能方面位移(图 5.4)．强的晶体场由最紧邻原子产生．红宝石中的 Cr—O 距离大约比 Cr_2O_3 中的短 0.1Å，结果 $^4A_2\rightarrow{}^4T_1$ 和 $^4A_2\rightarrow{}^4T_2$ 的重要吸收带位移了约 400Å，从红色变成绿色．

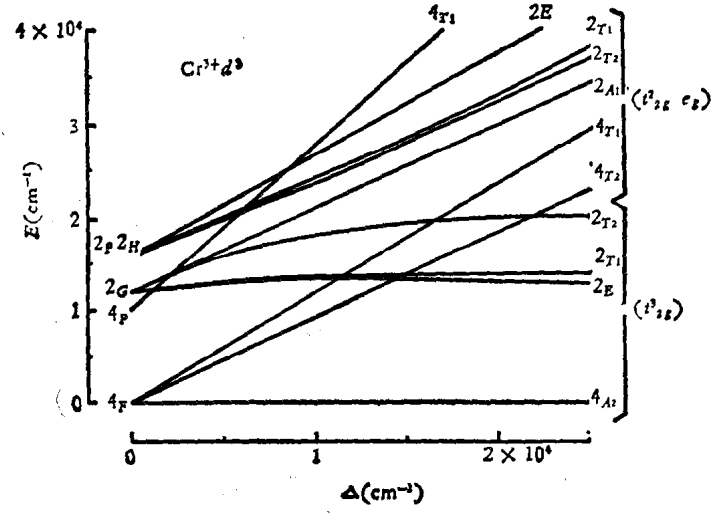


图 5.4　八面体配位 Cr^{3+} 的能级与晶体场参数 Δ 的函数关系

颜色也与固体中的缺陷有关. 当无色的碱金属卤化物晶体在碱金属蒸气下进行辐照或加热时，它们就改变了颜色: NaCl 变成黄色，KBr 变成蓝色，KCl 变成品红色. 最普通类型的着色缺陷是 F 心(色心)，即单电子被阴离子空穴所俘获. 俘获的电子吸收了可见光，这些电子的能态可用类氢的波函数加以近似.

无掺杂的半导体晶体可按照带隙能着色. 硅和锗具有金属的外观，因为所有可见光辐射激发了电子进入导带. CdS ($E_g=2.45$ eV)呈黄色，是因为蓝光和紫光能激发电子，而波长较长的光却不能. 因此蓝光被吸收了，晶体就呈现出黄色，即蓝色的补色.

§5.5 晶体激光器

在晶体、玻璃体、气体、半导体和液体中都已获得了激光，其谐振频率范围从远红外到紫外. 这里仅就氧化物和半导体的激光器进行一些讨论，虽然其它类型的激光器也有很广泛的应用. 掺杂的氧化物激光器的优点是激发态寿命长、热导率好、熔点高. 所有这些优点对于产生高峰值功率都十分有用. 此外，某些系统还有窄的荧光线宽，因此可作为频率标准使用.

两种最普遍采用的高功率激光器是红宝石激光器和掺钕YAG，即掺钕钇铝石榴石激光器[12]. 最先发现的红宝石激光器，在 Al_2O_3 基质晶格中掺杂着约 0.05% (原子比) 的 Cr. 用铬的 d 壳层内的三种电子跃迁来获得激光光束. 从泵浦光源 (通常为闪光灯) 所吸收的光把 Cr^{3+} 从 $^4A_2$ 基态激发到与可见光区的吸收带有关的 ^4T 态之一 (见图 5.4). 从那里通过声子的发射使原子迅速地衰变到窄的 ^2E 态. 当 Cr 原子处在激发态 ^2E 能级比处在 $^4A_2$ 基态的更多时，就实现了

粒子数反转. 这时在接近 6930Å 的波长处实现了光的受激发射.

掺 1%Nd 的钇铝石榴石通常作为四能级激光器运转. 当晶体从 $^4I_{9/2}$ 基态被泵浦光源激发到较高激发态之一时, 钕离子衰变到长寿命的 $^4F_{3/2}$ 态. 1.06μ 激光跃迁就是从 $^4F_{3/2}$ 态到另一个较低激发态能级 $^4I_{11/2}$ 之间的跃迁. 四能级激光器比三能级系统阈值能量低, 因为终态的粒子数不是按热布居的, 使得粒子数反转比较容易实现.

激光材料的选择在于挑选基质晶体和掺杂剂两个方面. 激光作用是在单个壳层的诸电子态之间产生的, 因此合乎逻辑地选择 $3d$ 跃迁系列和稀土 $4f$ 系列. 稀土离子的 $4f$ 电子比较靠近原子核, 它们与周围原子的相互作用较小, 因此 $4f$ 壳层中的电子跃迁给出类似于自由离子的尖锐谱线. 这种窄的线宽有助于实现低阈值, 但有效的泵浦却要求有较宽的吸收带. 于是, 为了获得有效的吸收, 就要求三价稀土离子有高的掺杂率.

铬是最好的过渡金属离子, 尽管 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 掺杂的氟化物曾作为低温红外激光器运转. Cr^{3+} 既具有宽的吸收带, 又有窄的发射谱线, 使它成为几乎理想的掺杂离子(图 5.4).

曾经提出了各种各样的掺杂比以求改进总体效率. 用 Cr^{3+} 和 Nd^{3+} 来掺杂 $Y_3Al_5O_{12}$ 系统, 泵浦光由 Cr^{3+} 离子吸收, 再把激发能转移给 Nd^{3+}, 后者在返回到基态时产生激光(即所谓双掺敏化作用). 对控制这一交叉传递过程目前还不十分了解, 不过在红外区相互竞争的自发辐射速率下降, 象这样一种敏化系统似乎却很起作用.

基质晶体无疑地应当同激活的掺杂离子相匹配. 三价铬离子优先选取八面体格位; 而较大的稀土离子却常常是八配位的. 基质晶体产生了一种消除了自由离子态简并度的晶体

场，因此在决定电子能级方面，特别是那些过渡金属离子的电子能级方面，是一个主要的因素．这种格位的对称性也影响了选择定则．低的对称性促进轨道的混合，使跃迁更为容易．高功率脉冲激光器(Q 开关)，由于脉冲之间的时间弛豫需要有较长的寿命．立方的格位对称性(例如 $LaAlO_3:Cr^{3+}$ 中的情况)对于这样的应用是很值得考虑的材料．

§5.6 半导体灯

对半导体结的光发射已经研究二十年了，但只是到最近市场上才开始出现这类商品．构造上的困难可追溯到三种设计上的原因．首先，光的发射应在可见光的范围即 4500—6800Å．其次，应能在底座半导体材料上做出 p–n 结．第三，把电能转换为可见光能应有相当高的效率．对发光二极管要求有 0.1—0.2 lm/W 的发光效率．由于最近两个方面的进展，现在要满足这些设计要求看来是可能的了[13]．

在制备 III—V 族半导体化合物方面已取得了很大的进展，最引人瞩目的是 $GaAs_{1-x}P_x$ 和 $In_{1-x}Ga_xP$．这些固溶体以立方闪锌矿结构结晶出来(图 2.5)．通过调节三元合金的组分，改变了能带，从而调节了发射光的颜色．

第二个重要的进展是认识到等电子杂质的作用，特别是氮．等电子杂质改进了 $GaAs_{1-x}P_x$ 和 $In_{1-x}Ga_xP$ 二极管中高频光发射的效率．氮取代了闪锌矿结构中的砷或磷，但表现得有些差别．出现了一种短程电子势，使得电子有大约 10—100meV 的束缚能，这个束缚能的大小取决于掺杂剂的掺杂度．由于 N-N 原子对的相互作用以及三元合金中局部场的变化，电子能态加宽了．这种短程势比起带电杂质的长程 Coulomb 势来，在打破光吸收和光发射的动量守恒选择定则方面是重要的．由于 N 陷阱的结果，$GaAs_{1-x}P_x$ 以及出现间

接能隙跃迁的其它晶体在把电流转变为光能方面变得更为有效. 目前,发光二极管已大量应用于包括小型计算器、仪表面板以及家用电气设备在内的读出和显示. 变更氮取代的程度,已有可能使三元 III—V 族合金的发光颜色从红色连续变到绿色.

§5.7 发　光

无机磷光体已用在荧光灯和电视的荧光屏上. 利用电致发光的磷光体和发光二极管作固体显示,也正在发展中,不过这种发光方案对于许多应用来说效率太差.

荧光灯中所用的磷光材料把汞弧的 1850 和 2540Å 紫外辐射转变为可见光. 为了提高光转换效率, 曾经研究了成千上万种激活离子与基质晶体的组合. 磷光体可根据激活中心的电子态划分为三大类.

一级激活剂中, 发射的激发态的电子组态在宇称上不同于基态的电子组态. 其实例包括 Sn^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}, Cu^{+}, Ce^{3+} 和 Eu^{2+}. Sb^{3+} 的基态为 $4d^{10}5s^2$, 而发射态则为 $4d^{10}5s5p$. 在 Cu^{+} 和 Eu^{2+} 磷光体中, 荧光分别通过 $3d^9 4p \rightarrow 3d^{10}$ 和 $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ 跃迁而产生. 这一类激活剂的共同特点是荧光快速衰减, 典型的情况为微秒或更短. 使用第一类激活剂大约有 1—10% 的基质阳离子被激活离子所取代.

次级激活剂中, 基态和发射态的电子组态在宇称上是一致的. 例如,二价锰的荧光在 $3d^5$ 态之间发生. 这一类的其它激活剂包括 Cr^{3+}, Mn^{4+}, Sm^{3+}和 Tb^{3+}. 次级激活剂的衰减速率相当慢, 其半衰期在毫秒的范围. 实际应用的磷光体浓度大约为 0.5—5%. 为了激发这种磷光体, 通常有必要利用来自激发络离子的能量转移,如果可以引发组态改变的话,次级激活剂可以直接由紫外光激发. 波长短于 200nm 的光具有

足够的能量把 Mn^{2+} 激发到它的 $3d^4 4p$ 态.

第三类磷光体由络离子激活,例如钨酸盐中 W^{6+} 离子具有 $5p^6$ 基态的电子组态.其它有关的中心离子如 Mo^{6+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, V^{5+} 和 Ti^{4+}, 全都具有满填的 p 壳层. 这一类磷光体的特征是衰减时间为微秒且发射带宽. 有证据表明 d^{10} 离子(如 Zn^{2+} 和 Cd^{2+})也是有效的络离子磷光体. 许多镉和锌的化合物是 Mn^{2+} 的有效基质晶体.

为了阐明结晶化学在磷光体发展中的重要性, 可考虑氧化物磷光体的光致发光. 经典的例子是硅锌矿 Zn_2SiO_4, 它由大约 1%Mn^{2+} 取代锌来激活. 其它普通使用的荧光中心是亚稳激发态的离子, 例如 Cu^{+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Cr^{3+}, Ce^{3+} 和 Eu^{3+}. 一些猝灭剂离子如 Fe^{2+}, Ni^{2+} 和 Co^{2+},它们会通过无辐射跃迁回到基态,因而导致荧光的猝灭,因此在制备磷光体时必须加以排除.

光致发光是一种三步过程: (1) 吸收一个紫外光子, (2) 把激发能转移到荧光中心, (3) 由荧光中心发射辐射.第二步在直接激发的磷光体中是不重要的, 例如用波长大于 2700Å 辐照的经 Eu^{3+} 激活的 Y_2O_3 中. 这里 Eu^{3+} 既作为吸收体又是发射体. 在 YVO_4:Eu^{3+} 中, 钒酸根基团吸收而 Eu 发射, 因此出现了间接的激发. 在这种情况下就需要有效的转移过程. 能量转移可以通过三种机理进行: (1) 电荷载流子, (2) 辐射发射和吸收,或者(3) 无辐射过程,例如多极子或交换机理. 在 YVO_4:Bi^{3+} 磷光体中,电荷转移似乎是主要的, 而在许多经 Eu^{3+} 激活的磷光体中则出现超交换. 在能量转移上 V—O—Eu 角起了十分重要的作用. 在 YVO_4:Eu^{3+} 中, 该角大约为 170°, 从而获得快速的能量转移及高的光致发光效率. 在 Eu 激活的石榴石 $NaCa_2Mg_2V_3O_{12}$ 中,该角小了50°, 因此效率低. 其它磷光体也有类似的结果[14].

晶体结构不仅对能量转移过程而且对吸收和发射的过程都十分重要. 晶体场改变了原子的能级，这就大大地改变了发射辐射的强度和波长的分布. 图 5.4 示出 Cr 激活磷光体的电子能级. ^4T 激发态与 ^4A 基态之间的分裂由晶体场参数 Δ 决定；而 ^2E—^4A 的分裂却几乎与 Δ 无关. 因此，两个激发态的相对位置是由晶体场支配的. 在红宝石(Al_2O_3:Cr)中，晶体场大，因此发射发生于 ^2E 到 ^4A 的跃迁，给出了尖锐的荧光谱线. 而在某些 Cr^{3+} 激活的铌酸盐和钨酸盐中，晶体场较弱，出现的则是 ^4T 到 ^4A 的宽谱带发射. 波长和颜色均可用这种方法加以改变.

晶体化学重要性的第三个方面表现在对称性上. 当激活离子占据高对称性的格位，激发态倾向于有更长的半衰期，因为一些选择定则的违反要取决于对称性. 例如，没有对称心会促使轨道的混合，从而对激发半衰期产生有害的影响. 这一点对持续性磷光体非常重要.

合成氟磷灰石曾用来作为荧光灯的磷光体，它是用 Mn 和 Sb 来激活 $Ca_5(PO_4)_3F$ 的. 二价锰发出红色荧光，而三价 Sb 则发出蓝色荧光. 这两者都是宽带发射体，因此调节这两种激活剂的配比就可能得到白光. 在磷灰石的基质晶格中，用少量的 Cl 取代 F，可以进一步调节发射的颜色. 取代作用"调谐"了钙格位周围的晶体场，从而产生了能级位移，改变了发射波长.

决定磷光体的可用性有两个因素，即颜色和量子效率. 首先，考虑晶体结构对激发和发射跃迁的影响. Eu^{3+} 磷光体作为彩色电视荧光屏的红色磷光体有着十分重要的实际意义. 铕化合物的强发光由电子从 $^5D_0$ 激发态到 $^7F_1$ 或 $^7F_2$ 的跃迁产生. $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ 的跃迁发射出橙光(0.59μ)，而 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 的跃迁则发出红光(0.61μ). 局部场对波长影响不大，因为

$4f$ 电子受到很好的屏蔽.

不过,晶格环境确实能对选择定则产生很强烈的影响.宇称禁戒只有在晶体晶格的影响下才能解除. 如果稀土离子处在对称中心,则晶体场奇次项就要消失,只有磁偶极跃迁是可能的,这就有利于 Eu^{3+} 中 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁. 在掺杂铕的基质晶体如 Ba_2GdNbO_6, $NaLuO_2$ 与 $Gd_2Ti_2O_7$ 中,Eu^{3+} 占据了反演中心. 所有这三个化合物都发射橙黄色光. 当 Eu^{3+} 处在非对称心位置, 则有可能产生更强的电偶极跃迁. 这种情况下的选择定则是 $\Delta J=2$, 4 或 6,有利于 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的跃迁. 在 $NaGdO_2:Eu^{3+}$ 以及其它铕不处于对称心的化合物中观察到红光的发射. 由此看来,基质晶体对 Eu^{3+} 磷光体的颜色起着支配的作用.

量子效率是磷光体发射的光子数与吸收的光子数之比. 工艺上有意义的磷光体,其量子效率接近于 80%. 为了讲清楚为什么有些离子发光而其它一些离子却不发光, 这里用一种位形坐标图来说明(图 5.5). 设 r 为发光阳离子与其毗邻的阴离子之间的距离. 在 $T=0$K 时,中心处在基态的最低振动态;加热时,有可能占据较高的振动能级. 激发和发射分别相当于两条曲线之间的垂直跃迁.如果两条曲线形状上类似, Δr 又小,则不论吸收和发射谱线都会是窄的. 但当激发态的平衡距离与基态的平衡距离相差很大时, 有可能出现宽的谱带. 在这种条件下,基态与激发态之间的间隔则随 r 而变化. 与$4f$ 能级跃迁有关的稀土谱线一般是尖锐的;而过渡金属离子的情况下则有些谱线相当尖锐,另一些谱线却是相当宽的.

发光理论中跨越能 ΔE 是十分重要的. 激发态的原子可能通过发射光子或者是发射声子而返回到基态, 后一种又称为无辐射跃迁. 当 ΔE 与 kT 大小差不多时,就主要是无辐射跃迁;而当 Δr很小使得 $\Delta E \gg kT$ 时, 就出现了发光. 从位形

图中可以看出，基态和激发态的平衡距离必须相似，才有利于发光.

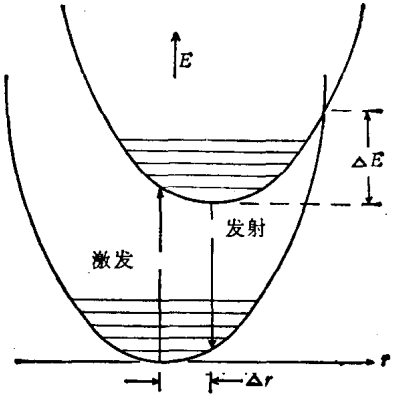


图 5.5 发光中心的位形坐标图.基态和激发态的势能曲线与原子间距成函数关系. 水平线代表振动态. 当 Δr 小，ΔE 大和温度低时，出现发光

电子的轨道半径[15]提供了一种估算 Δr 的方法，从而有可能预估发光中心是否存在. 试用普通荧光灯上所用的激活剂 Mn^{2+} 和 Sb^{3+} 来作一说明. 对于二价锰离子，发射来自 $3d$ 壳层中的电子跃迁，因此 Δr 接近于零. 而 Sb^{3+} 出现的则是 $5p$—$5s$ 跃迁. $5p$(Sb)和 $5s$(Sb)的半径分别为 1.16 和 0.97Å，因而 $\Delta r = 0.19$Å. Blasse 和Bril[16]在研究了大量的发光中心的基础上，指出发光的必要条件是 $\Delta r < 0.3$Å. 不过，并非所有满足这一条件的离子都会发光，因为这里忽略了周围晶格的影响.

位形图还表明了发光发射为什么在高温时被猝灭. 当原子处在激发态时，热激发可能会把能量提高到基态和激发态的交点. 这时发光中心就返回到基态的平衡位置，在这过程中消耗了热能. 在白钨矿和 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 中，接近 800℃时出现了发光的热猝灭. Blasse 和 Bril 曾发展了一些把猝灭特

性与结晶化学联系起来的经验规律，从而发现了新的高效率的磷光体[16].

近年来，新类型的高转换率的磷光体曾受到极大的重视，它们能够把红外辐射转变为可见光[17]. 这些新的荧光材料是光子激发的，但它与其它的磷光体不同的地方在于，吸收光子的能量低于发射光子的能量. 这里没有违反能量守恒定律，因为要产生一个更高能量的光子，就需要两个或两个以上的低能光子. 最实用的高转换率磷光体是那些能在两个稀土离子的激发态之间进行能量转移的双掺 Yb^{3+}-Er^{3+} 的玻璃和晶体. Yb^{3+} 作为敏化离子，吸收了红外辐射，再把它转移给 Er^{3+} 激活离子. 当磷光体用近红外光子辐照时，得到绿色荧光. 两个红外光子从邻近的 Yb^{3+} 离子转移到 Er^{3+} 离子上，使后者提高到双重激发态，发射出一个可见光子. 曾经研究了高转换率过程的许多基质材料. 迄今最有效的绿色磷光体基质是 α-$NaYF_4$，YF_3 和 $NaLa(WO_4)_2$. 这里超级化学纯度很有必要，因为象 Dy^{3+} 和 Fe^{2+} 这样一些离子会猝灭荧光. 从晶体结构方面来看，可见光发射强度增加与以下因素有关：(1) Er^{3+} 和阴离子距离较大，(2) 基质晶格中阳离子的价数较高，(3) Er^{3+} 离子周围的对称性较低. 这些条件产生于以下的事实，即稀土离子中由于低对称性的晶体场取消了一级选择定则的要求，同时原子间距较长和相互作用较弱又趋向于降低声子的频率.

§5.8 阴极射线致色材料和光致色材料

阴极射线致色材料[18]使用在雷达系统和计算机终端的阴极射线存储-显示管中. 电子束的轰击使得材料中产生了一个吸收带，由此获得的颜色不论用光脱色或热脱色均为可逆的. 分辨率主要取决于电子束斑点的大小，而衬比度则与用

来观察颜色变化的光强度无关.

早在 1940 年就曾经在阴极射线管内用电子束诱发色心. 用电子辐照 KCl 会产生 F 色心,其吸收带在可见光谱的中间. 氯化钾不能成功地用于阴极射线管的显示上, 因为它着色量太少. 不过它在雷达的显示方面却获得很大的成功, 因为 KCl 较适于存储-显示的应用. KCl 的图象驻留时间长,可以跟雷达扫描速率所需求的相匹配,从而消除了闪烁. 不过,使用蒸发 KCl 荧光屏的暗迹电子射线管仍然存在衬比度低,长时间使用会疲劳的毛病.

发现 $CaTiO_3$(钙钛矿) 和 $Al_6Si_6O_{24}\cdot 2Na_4Cl$ (方钠石) 具有优良的阴极射线致色性质. 掺有 Fe 和 Mo 的钛酸钙荧光屏呈现出有效的光脱色而且不会疲劳, 只是对于许多显示的应用衬比度还太低. 掺杂 S 和 F 的方钠石衬比度好得多, 不过在高衬比度下工作时却要求加热消迹.

方钠石具有由相互连接的立方八面体[1] 组成的类笼状结

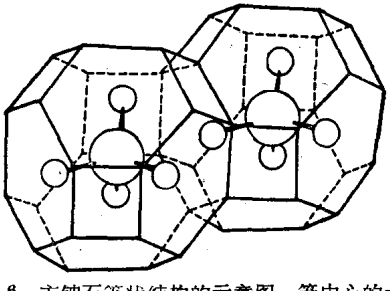


图 5.6 方钠石笼状结构的示意图. 笼中心的大球是卤素离子,旁边的小球是 Na 离子. 实线和虚线表示铝硅酸盐笼. Al 和 Si 原子(图中未示出)交替地处于线的交点. 每个线段通过一个氧原子,但并不与其原子中心相交

1) Cubo-octahedra 即立方八面体为 13 种 Archimedes 固体之一, 是由立方体切去八个边角从而形成的十四面体——译者注.

构(图 5.6). 这些铝硅酸盐笼子包含氯离子，每个氯离子通过四面体配位联到四个钠离子上. 好几种类型的掺杂剂都能产生着色. Cl^- 可由其它卤素(例如 Br^- 和 I^-) 取代，或者由 S^{2-}, Se^{2-} 和 Te^{2-} 取代，因而在邻近的笼内就出现卤素空位. 非化学计量比的程度和晶粒的大小是影响阴极射线致色性质的重要参数.

方钠石中存在着两种着色机理，这两种都会生成 F 色心，形成电子在卤素空位被俘获的情况. 在光方式着色时，电子束产生了空穴-电子对. 空穴与 S^{2-} 结合形成 S^-，而电子被俘获在邻近的卤素空位上形成 F 色心. 辐照的区域变暗，因为俘获的电子从基态升到激发态时吸收了可见光的光子. 更高能量的光子则从 F 色心释放出俘获的电子，把电子还给硫给电子体使暗区脱色.

方钠石的热方式着色涉及到双缺陷的笼子，它们都缺了一个 Na^+ 离子和一个卤素离子. 当一个高能电子进入方钠石时，很有可能它会从一个完整笼子中逐出一个 Na^+ 离子，把它转移到一个双缺陷笼子中. 在这种情况下，一个双缺陷笼子与一个完整笼子都被转变为两个有单个空位的笼子，其中一个具有一个阳离子空位，而另一个则具有一个阴离子空位. 而当后者俘获到一个由阴极射线所产生的二次电子时，就变成了 F 色心. 这一过程不需要任何掺杂剂. 当两个单缺陷笼子重新结合时，通过离子扩散过程产生了脱色. 这种类型的着色必须由热方式脱色，因为要求高温来促进离子的扩散.

F 色心的吸收波长与方钠石笼子的大小存在着线性关系. Si 可由 Ge 取代和 Al 可由 Ga 取代来增大笼子的尺寸.

阴极射线致色器件很适合于用来作存储和显示，它具有不同灰色色调和高的分辨率. 存储时间范围从几秒到几个

月．在正常的操作条件下，光擦除的阴极射线致色管具有大约一分钟的有用存贮时间，而热擦除的管子则存贮时间实际上是无限长的．阴极射线致色材料的应用方面包括高分辨率显示面板、雷达系统、窄带宽图象传输系统、图象存储检索系统等．

Corning玻璃厂曾制造出了可逆色的光致色玻璃．该种玻璃在阳光照射下颜色变暗，从而可以作为理想的太阳镜玻璃和窗玻璃．光致色过程包括几种反应，其中银离子在玻璃中移动，与 Cl^- 和 F^- 形成晶体．某些玻璃中由特定的热处理形成了微小的卤化银晶体．一种典型的重量组成是 SiO_2 63%，Na_2O 10%，Al_2O_3 10%，B_2O_3 16%，以及大约 0.4% Ag 与等量的 Cl 和 F[19]．

§5.9 旋 光 性

当一束平面偏振光进入晶体后，它就被分成左旋和右旋的圆偏振光．如果该晶体具有手性的话，这两束光波就以不同的速度传播，而且很快地产生相位差．当离开晶体的时候，两束圆偏振波重新会合形成一束平面偏振光，不过偏振平面旋转了 αd 的角度．晶体厚度 d 以 mm 表示，α 是旋光系数，以 °/mm 表示．会合波的偏振矢量可直观地看成是一个螺旋在旋光介质中每经历 mm 长度的路程转动了角度 $\alpha°$．螺旋的对称性只能低些，因此在许多高对称性的晶体中是观察不到旋光性的．有对称心或多于两个镜面的点群不会出现旋光性．

把 α 与结晶化学联系起来，可以很方便地将旋光性材料分为两类[20]：熔融时保持旋光性的材料，以及熔融时不保持旋光性的材料．很早以来就知道从旋光性的溶液会结晶出旋光性的晶体．这来源于这么一个事实，即没有镜面或对称中心

的分子[1]绝不可能以含有这样一些对称元素的方式结晶. 因此，获得旋光性材料的一种方法就是一开始就从具有旋光性的分子出发，例如四水合酒石酸钾钠，酒石酸或蔗糖. 不过，这些晶体中只有少数是很稳定的，它们的旋光系数通常很小，典型值为 2 °/mm.

许多无机固体的情况也是一样，尽管它们在液态下很少有旋光性. 对于 $NaClO_3$ 和 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$，α 大约为 3 °/mm. 而石英和硒的旋光系数却大一个数量级（图 5.7），表明了螺旋结构对旋光的重要性. 这两种化合物都以左旋和右旋方式结晶出来，空间群为 $P3_112$ 和 $P3_212$，其中螺旋是绕着三重螺旋轴的.

石英含有稍微扭曲的 SiO_4 正四面体，其中 Si—O 距离为 1.61Å，O—O 距离短到 2.60Å. 左旋石英属于空间群 $P3_112$，并含有右手螺旋；对映体的右旋石英则属于 $P3_212$ 空间群结晶. 三方硒也含有螺旋链（图 5.8）. 链中的 Se—Se 距离为 2.32Å，比相邻链原子间的最短距离 3.46Å 短得多.

当固体只含有一种手性的螺旋时，左旋和右旋圆偏振光为什么以不同的速度传播产生旋光性就很清楚了. 具有和结构同样掌性的波要做更多的功，因为电矢量要连续地极化物质，于是波传播得较慢. 有几种方法可以增强这一效应以获得较大的旋光系数. 极化率大的原子可以预期同光波的相互作用较大. 极化率在靠近吸收边增加，因而旋光系数也必然增加（图 5.7）. 另一个重要的参数是螺旋的螺距. 大多数无机晶体的螺距为 10Å 或小些，远远小于可见光的波长. 较大螺距的螺旋给出较大的旋光本领，这一点已由液晶获得了证实. 胆甾醇液晶的旋光系数可大到 10^5 °/mm.

锗酸铅 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 是一种具有可逆旋光本领的不寻常晶

1）这里指有掌性的分子——译者注.

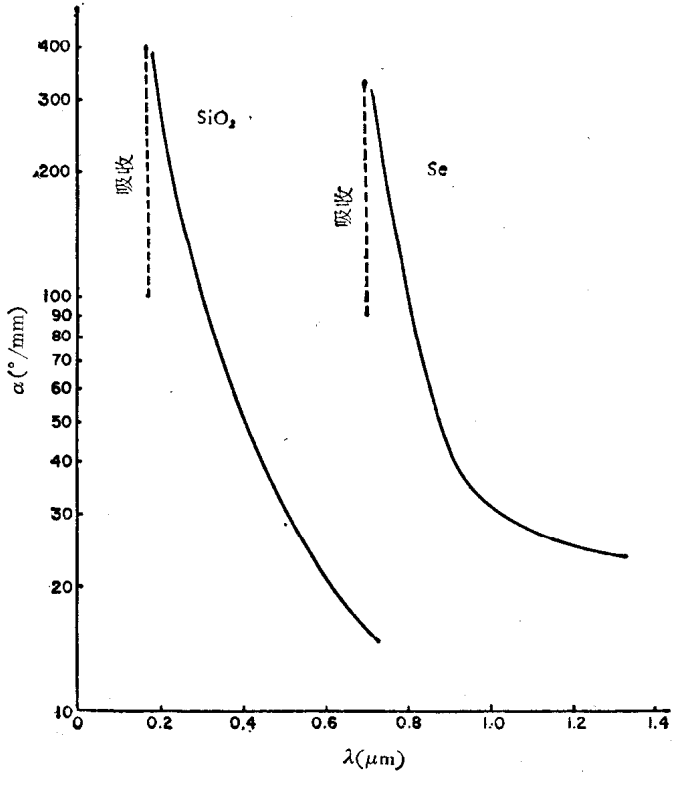


图 5.7　石英和硒的主旋光系数的色散．两个对映体中偏振平面转动的方向相反

体．在 177°C 以下，它是一种铁电体，其中左旋-右旋的转换伴随着自发极化的反转[21]．对波长为 6328Å 的光，其旋光本领为 5°35′/mm，足够大到作为光电器件使用．图 5.9 示出了该效应的分子成因．在高温原型结构，锗酸铅中的一些铅离子与成三角棱柱排列的六个氧原子配位．当转换成铁电态时，铅离子位移而与三个氧原子形成短键，产生了自发极化．每个氧是与锗成键的，因此当铅位移时，GeO_4 四面体就扭曲

了．扭曲赋予了分子构型以手性，产生了旋光性．该分子基团很类似于螺距可变的三叶片飞机螺旋桨[22]．

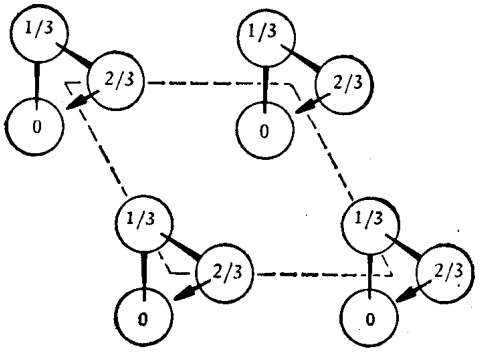


图 5.8　硒的结构．其螺旋链垂直于纸面

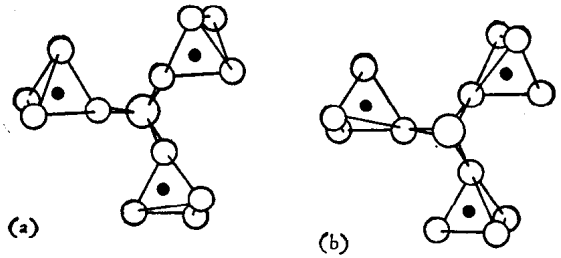


图 5.9　旋光性铁电体 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 的畴态．在 0° 畴 (a)，铅朝上成键，产生正的偏振和右旋旋光本领．在 180° 畴(b)，铅朝下成键，使极化与手性反转．外加交变电场使自发极化与旋光系数两者都反转[21,22]

§5.10　光　弹　性

折射率随机械应力而改变，即所谓光弹性效应，已广泛地应用于分析复杂形状工程部件的应力图方面．它在声光器件、光开关、调制器和扫描器中也十分重要，这里超声波调制了折射率，从而产生出一种光栅[23]．

需要有光弹性系数相当大的材料来增强力学胁变 ε 与折

射率n之间的相互作用.折射率椭球示性体的改变由下式给出

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)=p s \tag{5.1}$$

这些量实际上是张量,但在以下的讨论中只作为标量处理,即只涉及到光弹性系数 p 的大小,而与方向的改变无关.

与电光效应不同,光弹性效应在所有的对称类型都会产生,它不是一种零性质.对于许多材料来说,p 的最大值在0.1与0.6之间.光弹性系数是无量纲的,因为胁变与折射率是无量纲的.对于大部分氧化物和卤化物而言,$p_{最大}\cong 0.2$[23].

为了更清楚地了解应力对折射率的效应,试考虑流体静压力对立方晶体的影响.Lorenz-Lorentz 方程对于很多等轴材料都适用

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}=KN\alpha \tag{5.2}$$

式中 K 为正比常数,N 是单位体积中的分子数,α 是每个分子的极化率.对密度 ρ 微商,得

$$\frac{dn}{d\rho}=\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n\rho}\left(1+\frac{\rho}{\alpha}\frac{d\alpha}{d\rho}\right) \tag{5.3}$$

合并方程(5.1)和(5.3),得到

$$p_{平均}=\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3n^4}\left(1+\frac{\rho}{\alpha}\frac{d\alpha}{d\rho}\right) \tag{5.4}$$

从方程(5.3)和(5.4)显而易见,光弹性系数通过体积和极化率两者与压力有关.当压力增加时,原子堆积得更加紧密,使折射率增大.压力改变同时也会改变原子极化率,使得 $d\alpha/d\rho\neq 0$.当固体受到压缩时,电子键合得更加紧固,降低了极化率.于是,出现在方程(5.3)和(5.4)中的 $d\alpha/d\rho$ 项是负的,而所引起的折射率变化则使体积减小效应相反.两个效应为同一个数量级,因此在一些氧化物(Al_2O_3)中,折射率随压力而增加;在有些氧化物(MgO)中,折射率随压力而减小;而在另

一些氧化物 ($Y_3Al_5O_{24}$) 中则几乎为常数[94]. 鉴于这两个效应相互补偿的性质，因此在大部分材料中似乎很少有希望能找到大的光弹性系数.

可能的例外是那些含有孤对电子的阳离子的化合物以及压电偶合系数大的材料. 后者当施加应力时，可能产生内电场，并由于强的电光贡献而增大光弹性效应. α-碘酸和硝酸铅中存在孤对电子的离子，它们具有异常大的光弹性常数. 当对一离子化合物施加压力时，轨道重叠的增加使电荷分布变得更加均匀，减少了阴离子的电荷，而增加了阳离子的电荷. 对于大多数化合物，阴离子极化率的减小超过阳离子极化率的增加；不过对于具有孤对电子的重阳离子，例如 Pb^{2+}，却有着格外大的极化率，添加的电子成分可能使 $d\alpha/d\rho$ 变成正的，而不是负的. 于是再加进由于体积和极化率产生的效应，得到大的光弹性系数.

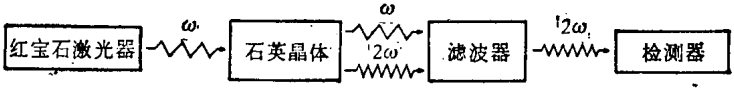


图 5.10 二次谐波发生的实验示意图. 从红宝石激光器发射的强红光入射到压电石英晶体上，产生了二次谐波的蓝光

§5.11 非线性光学材料

电极化与外加电场之间的线性关系甚至在很高的场强 10^5 V/cm 的情况下都能精确地服从. 其道理在于原子的位移极其微小，只在原子核那样的大小范围——比原子大小要小几百万倍. 尽管对非线性效应(例如电致伸缩效应)已经了解得有一段时间了，但只有到发现了激光才能用足够大的电场获得可观的非线性效应[95]. 极化 P 可写成电场的幂级数，

$$P=\chi E+\xi E^2+\cdots$$

这里 χ 为线性电极化率，高次项表示了非线性效应，例如第二项便是表示了所谓二次谐波发生(图 5.10).

电场与入射光是一种正弦关系 $E=A\sin\omega t$. 当用 E 代入 P 的式中时，得到 $\sin\omega t$的幂级数. 第二项为 $A\xi\sin^2\omega t=\frac{1}{2}A\xi(1-\cos 2\omega t)$，它包括振荡频率二倍于原外场 E 的振荡频率的极化分量. 这一由快速振荡所诱发的偶极矩就是产生二次谐波的来源. 光的强度取决于第二项系数 ξ 的大小.

晶体的对称性是二级效应的主要贡献者. 图 5.11(a) 中的一维极性链说明了二次项的来源. 当外加场指向左边，离子间相互靠得很近，由于短程的排斥力，位移很小. 不过这些力却不阻碍相反方向的运动，所以当外加场指向右边时，就产生较大的位移，因此极化较大. 有中心的链就没有这个效应. 这种链在 P (E)关系式中会产生引起饱和的奇次阶项，而却不会产生偶次阶项.

这一点说明了有中心的晶体不能用于二次谐波的发生.

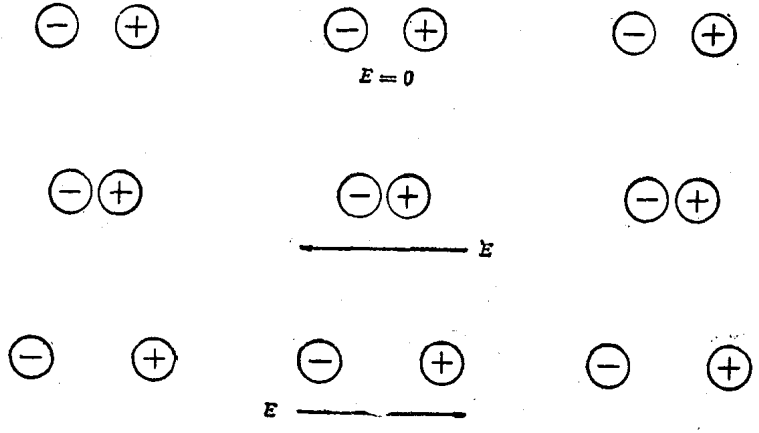


图 5.11(a) 外加场指向左边和右边时一维极性链
(它表明了非线性光学效应的来源)

事实上，二次谐波的实验对是否存在对称中心是一个很好的检验．信号强证明没有对称中心，因为只有无对称中心的晶体才有很强的二次谐波发生．要获得无中心晶体的一种途径是用无心分子由非键电子造成永久性畸变．HIO_3 和 $LiIO_3$ 含有三方畸变相当大的 IO_6 八面体，因此是很有希望的非线性光学材料．

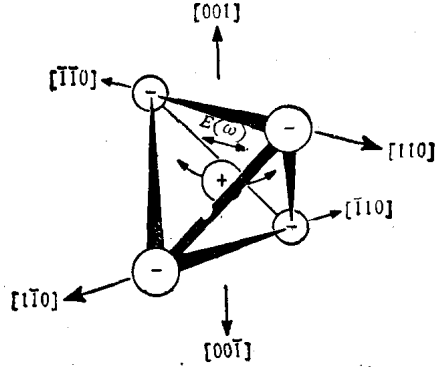


图 5.11(b)　交变电场下四面体配位阳离子的位移．由于阴离子的吸引力，位移的途径是朝上弯曲，产生了非线性光学效应

石英是一种无中心的晶体，不过并不是出色的二次谐波发生晶体．最好的二次谐波发生材料应具有大的折射率．依照 Miller 定则[20]，二次谐波发生系数正比于 $(n^2-1)^3$．n 从 1.5 增加到 2.5，ξ 增加了两个数量级．因此，钛酸盐和铌酸盐是优良的非线性光学材料，窄带隙的半导体由于其 n 与 E_g 成反比也是很好的非线性光学材料．在 1.06μ，InSb 的折射率为 3.5，因此其二次谐波发生信号比石英的大一千倍．

非线性光学的物理成因可用闪锌矿结构加以阐释．立方 ZnS 中，每个原子同四个电荷相反的最紧邻原子组成四面体配位．四面体的棱边平行于〈110〉方向，如图 5.11(b)所示．

考虑一频率为ω的电磁波沿晶体的[$\bar{1}$10]方向传播，并交替地沿[110]和[$1\bar{1}0$]方向偏振．位于四面体中心的离子对该电场的响应最初是沿电场的方向移动；但随着离子沿[110]或[$1\bar{1}0$]的方向离开了平衡位置，它就被吸引到上方的带负电荷的离子处，使得它与这些离子之一的距离缩短了．其结果就产生了位移，这一位移倾向于沿着光波的电矢量方向，只是末端向上弯曲．

当观察到这一弯曲移动是沿着光束的方向时，可以鉴别出有两个分量．其中一个分量是沿着平行于外场E的[110]方向移动，并以同样的频率ω振动．不过，在平行于[001]方向还有另一个小分量，它以2ω的频率振动．对于$E(\omega)$的每一周期，离子将沿着[001]方向两次达到最大偏移．于是，一束光波沿[$\bar{1}$10]方向传播，同时沿平行于[110]方向偏振，产生了沿[001]方向偏振的二次谐波．

双折射对二次谐波发生材料也很有用．如果使基波与谐波的速度相等的话，谐波就有可能被大大地放大．如果由色散引起的折射率差可由双折射匹配，那么这一类型的相匹配就有可能．单轴晶体中非临界的相匹配是最佳的，因为能量流的方向也是一致的，从而消除了相偏离问题．

光学图象可以作为相栅存贮于晶体中，用激光束写入与读出．用入射光从陷阱中释放出自由电荷载流子来记录全息图．电子从发光区扩散到较暗区产生了空间电荷的电场，该电场反过来又通过电光效应调制折射率．于是，晶体的折射率就按照光学图象调制，形成一种相栅．在象$LiNbO_3$这样的晶体中，图象可用轻度加热固定，让正离子扩散到负的空间电荷区域，中和了局部电场．晶体冷却后，电场重新恢复，相栅由均匀的照射固定．这就使得电子的排布均匀，但却留下了非均匀的离子分布，形成了相栅．

参 考 文 献

[1] Wemple, S., Didomenico, D., *J. Appl. Phys.*, **40**, 735(1969).

[2] Larsen, E. S., Berman, H., "The Microscopical Determination of the Non-opaque Minerals", 2nd ed., Washington, D. C., U. S. Geological Survey, Bull. 848,1934.

[3] Maurer, R. D., *Proc. I. E. E. E.*, **61**, 452(1973).

[4] Zhdanov, G. S., "Crystal Physics", New York,Academic Press, 1965.

[5] Bragg, W. L., *Proc. Roy. Soc.* (London), A **105**, 16, 370, A **106**, 346 (1924).

[6] Brofman, O., Steinberger, I. T., *Phys. Rev.*, **143**, 501(1966).

[7] Golightly, J. P., *Canad. Min.*, **10**, 105(1969).

[8] Parsons, W. F., *J. Appl. Optics*, **11**, 43(1972).

[9] Sparks, M., Chow,H. C., *J. Appl. Phys.*, **45**, 1510(1974).

[10] Farrell, E. F., Newnham, R. E., *Am. Mineralogist*, **50**, 1972 (1965).

[11] Townsend, M. G.,*J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 2481(1970).

[12] Kiss, Z. J., Pressley, R.J., *J. Appl. Optics*, **5**, 1474(1966).

[13] Duke, C. B., Holonyak, N.,*Phys. Today*, p. 23, Dec., 1973.

[14] Blasse, G., *Mat. Res. Bull.*, **3**, 807(1968).

[15] Waber, J. T., Cromer, D. T., *J. Chem. Phys.*, **42**, 4116(1965).

[16] Blasse, G., Bril, A., *Philips Tech. Rev.*, **31**, 304(1970).

[17] Augel, F. E., *Proc. I. E. E. E.*, **61**, 758(1973).

[18] Faughnan, B. W., Gorog, I., Heyman, P. M., Shidlovsky, I., *Proc. I. E. E. E.*, **61**, 927(1973).

[19] Armistead, W. H. , Stookey, S. D., *Science*, **144**, 150(1964).

[20] Lowry,T.M.,"Optical Rotatory Power",New York,Dover Publication, 1964.

[21] Iwasaki, H., Sugii, K., *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 92(1971).

[22] Newnham, R. E., Cross, L. E., *Endeavour*, **33**, 18(1974).

[23] Pinnow, D. A., *Proc. I. E. E. E.*, QE-**6**, 223(1970).

[24] Kirk, J. L., Vedam, K., *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1251(1972).

[25] Bergman, J. B., Kurtz, S. K., *Mat. Sci. and Eng.*, **5**, 235(1969).

[26] Miller, R. C., *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 17(1964).

第六章　磁性材料

电荷的运动产生了磁场．电流 I 通过每米 n 匝的线圈产生的磁场为 $H=nI$ A/m.

所有的材料对磁场都产生感应，产生出磁化 $M=\chi H$，以 Wb/m^2表示．Wb 是磁荷的单位，Wb·m 是磁偶极矩的单位，Wb/m^2 是单位体积中磁偶极矩的单位(磁化)．每一个磁偶极子都有它的磁偶极矩，正如人人都有鸿运高照的时候．磁化率 χ 的单位为 H/m，不过通常表示为一种无量纲的量 $\bar{\chi}=\chi/\mu_0$，这里 $\mu_0=4\pi\times10^{-7}$H/m 是真空中的磁导率．相对磁化率 $\bar{\chi}$ 的观察值范围从弱磁性材料的 10^{-5} 到强磁性材料的 10^6[1]．$\bar{\chi}$ 可以是线性的，也可以是非线性的；可以是正的，也可以是负的；常常对温度十分敏感．这就为材料在外磁场作用下所产生的感应提供了一种方便的量度，这种感应可用磁结构和电子组态诠释．

大多数材料是抗磁性的，即外磁场对材料只有弱的磁感应．大多数化合物中电子配对成键，但磁场会引起轨道运动的小变化，产生负的小磁化率($\bar{\chi}\sim10^{-5}$)．有机分子在较大范围内感生电流，磁化率也大些．在磁场梯度下，抗磁性材料受到一种使它离开这个场的力．

就顺磁材料来说，磁化与外场也是线性地成正比，只是 $\bar{\chi}$ 是正的，一般较大，约为 10^{-4}．在稀释的过渡金属盐中，具有未配对电子的金属离子彼此间的相互作用很微弱，因此普遍是顺磁性的．在一定的温度下，自旋的取向是无序的，但加上外场后，就在一定程度上取向一致了．在高温下取向一致变

得较为困难，依照 Curie 定律导致磁化率随温度增加而减小. 超顺磁体含有顺磁性的离子簇. 簇内交换相互作用强；簇间交换相互作用弱. 另一种类型的顺磁性是在金属中找到的，这里传导电子产生与温度无关的 Pauli 顺磁性. 该效应是由自旋相反的电子中能带结构的微小变化产生的.

自旋相互作用大时，存在着三种类型的有序构型：反铁磁性、铁磁性和亚铁磁性. 所有三种构型在高温下顺磁区域的行为都遵照 Curie-Weiss 定律. 在冷却时，材料甚至在不加外场下发生相变，成为一种原子偶极子取向一致的状态.

反铁磁性是这三种现象中最常见的. 在简单共线的反铁磁体中，毗邻的自旋以反平行方向排列，零场下净磁矩为零. 也观察到倾斜的、螺旋的以及其它更复杂的反铁磁排列. 磁化率小并与场无关，在相变温度附近有一个明显的最大值，称为 Néel 点. 有些反铁磁体(如 $FeCl_2$)在外场下自旋反转，变成所有自旋取向一致的铁磁体. 镝与其它有反铁磁-铁磁相变的材料呈现出特有的场依赖关系，因此被归类为亚稳态磁体.

最有用的磁性材料是铁磁体和亚铁磁体. 两种都具有自发磁化，在外场下呈现出磁滞现象，并在 Curie 温度时消失. 铁磁体的自旋有序排列由平行的自旋组成. 在氧化物中铁磁体十分罕见，只有 CrO_2, EuO 和其它一些例子. 在简单的亚铁磁体中毗邻的自旋是反平行的，只是大小不等或数目不等. 在尖晶石和石榴石族中已发现许多重要的亚铁磁材料.

寄生铁磁性是一种在 α-Fe_2O_3 和其它一些反铁磁体中发现的效应. 有些磁空间群允许自旋的倾斜，产生弱的铁磁性. 寄生铁磁性在 Néel 温度下消失.

§6.1 抗 磁 性

抗磁性材料的磁化率($\chi = M/H$)是负值，因此抗磁体趋

向于离开磁场. 顺磁体的磁化率是正值，因而趋向于靠近磁场. 根据 Lenz 定律，大多数化合物都是弱抗磁性的. 通过电路的磁通量变化感生了一种相反于磁通量变化的电流，在相反的方向产生了一个场. 在原子和分子中，“电流”由电子绕原子核运动产生，外场造成了轨道的改变，感生了抗磁性；去掉外场时抗磁性也消失.

芳香族晶体为磁性与结构之间的密切关系提供了有趣的例子. 扁平的芳香族分子是抗磁性的，有明显的各向异性. 当分子的取向垂直于外加磁场时，它就表现出大的抗磁性磁化率. 这一点可借助类苯环中的 π 轨道来阐释. 外场感生了在很宽的轨道上绕分子环运动的电子电流，同时由于感生的磁化正比于面积与电流的乘积，于是产生了大的磁化率. 石墨层垂直于外场时所测得的石墨磁化率大约是它在平行方向时的 50 倍. 后一种磁化率大致与金刚石的一样.

苯的 42 个电子中只有 6 个对磁化率有明显贡献. 这 6 个电子集中在苯环上下方的环形轨道上. 要计算较大芳香族分子的磁各向异性，一种有用的模型是采用与分子的形状相同的线型网络. 每一环的电阻与它的长度成正比，用网络理论可以测定出流过每条臂的电流. 知道了电流、面积和单位体积的分子数，就可计算出相对的磁化率[2].

§6.2 过渡金属原子

对于磁性材料的大多数实际应用来说，均希望磁化最大. 做到这一点有几种方法. 在选取材料方面，应当选择那些电子壳层部分满填的离子，利用在成键过程中未配对的电子. 由于 s 和 p 电子参与成键，因此显然要选择那些具有 d 电子的过渡金属和具有 f 电子的稀土系列. 周期表中有五个这种系列 $3d$，$4d$，$5d$，$4f$ 和 $5f$. $5f$ 的锕系元素既稀有又有放射

性，因而对这些化合物的磁性了解得很少．$4d$ 和 $5d$ 系列的元素也是很稀少的，同时其外层电子广泛地参与成键．而 $4f$ 稀土系列情况恰好相反，即 $4f$ 壳层深藏在原子中，埋得够深的．稀土化合物是优良的顺磁性材料，不过原子相互间磁作用很小，因而有序化温度低，通常在液氦的范围．

最有用的系列是从 Ti 到 Cu 的 $3d$ 过渡金属原子．铁的蕴藏量最为丰富，它又有许多未配对电子，因此是最重要的磁性材料．表 6.1 列出外层的电子组态和总的自旋量子数．

表 6.1　常见的 $3d$ 过渡金属离子，未配对电子数 n，总的自旋量子数 S，以及强度分别为 Δ_o 和 Δ_t 的八面体场和四面体场中的电子组态和稳定能 W

离　子	n	S	八面体场			四面体场		
			t_{2g}	e_g	W	t_2	e	W
Ti^{3+}, V^{4+}	1	1/2	1	0	$-2/5\ \Delta_o$	0	1	$-3/5\ \Delta_t$
V^{3+}, Cr^{4+}	2	1	2	0	$-4/5\ \Delta_o$	0	2	$-6/5\ \Delta_t$
Cr^{3+}, Mn^{4+}	3	3/2	3	0	$-6/5\ \Delta_o$	1	2	$-4/5\ \Delta_t$
Mn^{3+}, Cr^{2+}	4	2	3	1	$-3/5\ \Delta_o$	2	2	$-2/5\ \Delta_t$
Fe^{3+}, Mn^{2+}	5	5/2	3	2	0	3	2	0
Fe^{2+}, Co^{3+}	6	2	4	2	$-2/5\ \Delta_o$	3	3	$-3/5\ \Delta_t$
Co^{2+}	7	3/2	5	2	$-4/5\ \Delta_o$	3	4	$-6/5\ \Delta_t$
Ni^{2+}	8	1	6	2	$-6/5\ \Delta_o$	4	4	$-4/5\ \Delta_t$
Cu^{2+}	9	1/2	6	3	$-3/5\ \Delta_o$	5	4	$-2/5\ \Delta_t$
Zn^{2+}, Cu^{+}	10	0	6	4	0	6	4	0

已经知道，过渡金属化合物中每个原子的磁矩是与自由离子的自旋角动量成正比，而不是与总角动量成正比．$3d$ 壳层未受严重屏蔽，因此毗邻离子的强电场猝灭了轨道角动量，使得自旋角动量几乎等于总角动量．由于电子受毗邻阴离子的排斥，轨道运动被猝灭了，从而避免了宽的运行轨道，有利

于更定域化的驻波图象，例如 t_{2g} 轨道．只有在简并的基态下才有明显的轨动量，如同随后讨论到的 Co^{2+} 的情况．

原子的定域环境影响了原子磁矩的大小．过渡金属原子在某些基质结构中有磁矩；在另一些基质结构中却没有磁矩．为了说明这一点，可以比较一下在纯铁与在 Fe_3Al 和 FeAl 中铁原子的磁矩．在体心立方 α-Fe 中，每个铁原子有八个近邻原子，磁矩为 $2.18\mu_B$．金属间化合物 Fe_3Al 是铁磁性的，Curie 温度靠近 750K．Fe_3Al 中铁原子有两种不同的格位：Fe_{II} 由八个铁原子所包围，如同金属铁中的情况；而 Fe_I 近邻则有四个铁原子和四个铝原子．对原子磁矩进行中子衍射测量表明，Fe_I 为 $1.8\mu_B$，Fe_{II} 为 $2.2\mu_B$．由此可知，Fe_{II} 具有与单质铁中铁原子同样的配位和同样的磁矩．FeAl 化合物具有 CsCl 的结构，其中铁原子与八个铝原子成键．磁化率和 Mössbauer 谱研究表明，FeAl 中的铁原子没有原子磁矩．用范性形变的 FeAl 与非化学计量比的 $Fe_{1.1}Al_{0.9}$ 进行实验表明，铁的原子磁矩与邻近铁原子数成正比[3]．

§6.3 晶体场理论

在氧化物中，过渡金属离子最常以八面体或四面体配位．周围的阴离子，特别是最近邻的阴离子对电子组态的影响很大，从而也明显影响了材料的性质．“晶体场理论”就是对这一效应最为成功的一种描述，该术语用来描述晶体或溶液中阳离子周围的静电环境．作为一般的应用，晶体场理论只考虑第一个配位球；最近邻的阴离子近似作为点电荷考虑，并计算了 Coulomb 电势对阳离子的 d 电子的影响．与该理论处理有关的各种测量方法包括吸收光谱、顺磁共振吸收、磁学性质以及诸如点阵能和反应速率等的热力学性质[4]．

晶体场理论主要是处理部分满填的 d 或 f 壳层中能量的

变化．在自由离子中，有五个 d 轨道能量相同．当原子与周围的电子相互作用时，能级的简并性就产生了分裂，如图 6.1 所示．在八面体配位中，d_{xy}，d_{yz} 和 d_{xz} 这三个 t_{2g} 轨道是指向阴离子的间隙．由于电子与阴离子之间的 Coulomb 斥力，相对于 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 这两个正对着毗邻阴离子的轨道而言，前三种轨道在能量上降低了．所以，t_{2g} 轨道在能量上比 e_g 轨道低，因而先填满．常见过渡金属离子的满填顺序在表 6.1 中列出．在四面体配位的情况下，由于 e 轨道在能量上比 t_2 轨道低，同样也由于 Coulomb 斥力的缘故，满填顺序就改变了．

以上的描述包含着这么一层意思，即晶体场分裂不象自由离子中的 Coulomb 效应那么大，因此在固体中则是服从 Hund 定则．大多数过渡金属氧化物和氟化物都是高自旋化合物，其总自旋量子数取最大值(Hund 第一定则)．对于一些低自旋的 Co^{3+} 盐和等电子的 Fe^{2+} 盐来说，情况就不是这样了．

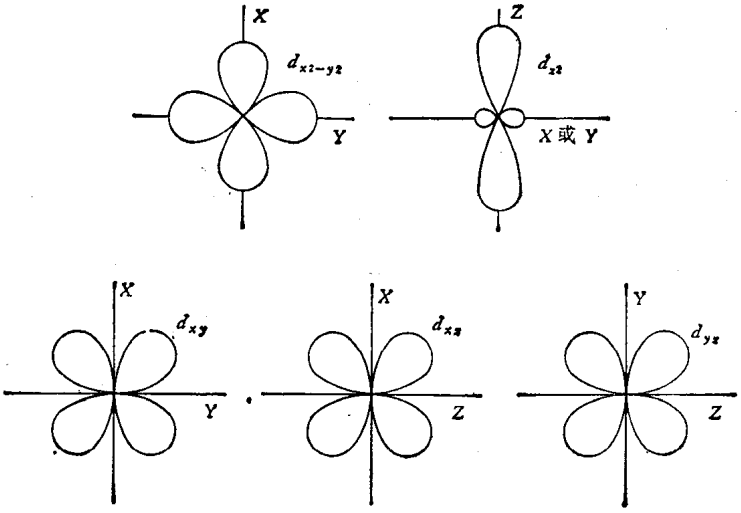


图 6.1(a)　五种 d 轨道的几何形状

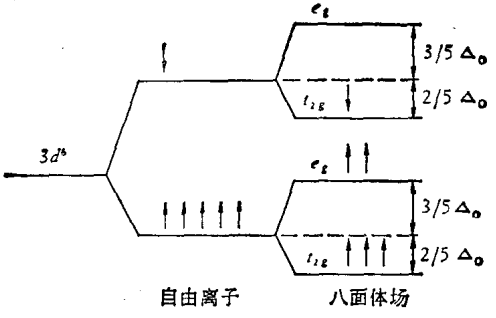


图 6.1(b) 八面体场中亚铁离子 Fe^{2+} 的能级

晶体场影响了电子的能级，因此对内能和结构的稳定作出了贡献. 举一个例子，试考虑尖晶石中格位的优先选择，即二价和三价的离子是分布在八面体抑或四面体的格位上. 在正尖晶石 $M^{2+}(R^{3+})_2O_4$ 中，二价离子占据全部四面体格位，而八面体格位则由三价阳离子占据. 反尖晶石 $R^{3+}(M^{2+}R^{3+})O_4$ 则是部分无序的，即四面体格位由三价阳离子占据；相等数目的二价和三价离子则无规地分布在八面体格位. 正如以下要解释到的，饱和磁化对于这一分布十分敏感.

有几种因素在决定有序的类型上十分重要. 大小上的考虑通常有利于反式的构型，因为二价离子一般比三价离子大，所以优先占据较大的八面体格位. 另一方面，Coulomb 能却较为有利正的构型，即对每一个氧原子来说都能严格满足电价规则. 对于 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 来说，共价键显得十分重要，它形成了 sp^3 杂化轨道，从而优先占据四面体配位. 因此，晶体场能量仅仅是所涉及的几种能量之一. 但也许令人惊奇的是，它却正确地预计了大多数过渡金属尖晶石中所存在的构型.

有两类重要的过渡金属尖晶石，即铁酸盐 $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ 和铬铁矿 $M^{2+}Cr_2^{3+}O_4$，这里 M^{2+} = Mn, Ni, Co, Fe 和 Cu. 所有五种铬铁矿是正尖晶石型，而所有五种铁酸盐是反尖晶石型.

表 6.1 列出了八面体和四面体配位的过渡金属离子的晶体场稳定能. 在图 6.1(b)中,以 Fe^{2+} 离子在八面体场中作为一个例子来说明稳定能是如何计算的. 由于 t_{2g} 轨道与近邻离子的重叠比 e_g 轨道的少,晶体场分裂了自由离子的简并能级. 设 t_{2g} 与 e_g 态之间的能级间隔为 Δ_o(八面体晶体场参数),可选择五个 d 轨道的权重平均值为零点能量,则三重态简并的 t_{2g} 轨道降低 $\frac{2}{5}\Delta_o$,而 e_g 轨道增加 $\frac{3}{5}\Delta_o$. 选择零点只是为了方便起见,因为有意义的性质是取决于 d 轨道能级的分裂,而不是取决于绝对值的大小. 同时它也并不意味着离子处于八面体场时平均的 d 轨道能量没有改变. 回头再来看 Fe^{2+} 离子,八面体场中六个 d 电子的稳定能对于四个 t_{2g} 电子为 $4\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right)$,而对于两个 e_g 电子为 $2\left(+\frac{3}{5}\Delta_o\right)$,能量的净减少为 $\left(-\frac{8}{5}+\frac{6}{5}\right)\Delta_o=-\frac{2}{5}\Delta_o$,如表 6.1 所示. 归纳电子组态为 $(t_{2g})^n(e_g)^m$ 的原子所得到的结果,八面体场的稳定能为 $\left(-\frac{2}{5}n+\frac{3}{5}m\right)\Delta_o$[1],而四面体场的稳定能为 $\left(+\frac{2}{5}n-\frac{3}{5}m\right)\Delta_t$.

从尖晶石来看,格位的优先选择决定于四面体与八面体稳定能的比较. 这就需要晶体场参数 Δ_o 和 Δ_t 的相对值. 图 6.1 表明,d_{xy} 轨道正好指向近邻阴离子的间隙,而 $d_{x^2-y^2}$ 叶瓣轨道却正对准近邻阴离子. 于是,由八面体场中 d 电子-阴离子的排斥力而产生的能级差 Δ_o 就大. 对于四面体配位的情况,叶瓣轨道并不是直接对准,也不是指向近邻阴离子的间隙,因而晶体场分裂就小,于是 Δ_t 小于 Δ_o. 根据点电荷模型[4]所作的计算得到 $\Delta_t=\frac{4}{9}\Delta_o$. 用该值代入 Δ_t,除 Fe^{3+} 和 Mn^{2+}

1) 原书为 $(-2\Delta_o/5n+3\Delta_o/5m)\Delta_o$,疑有误——译者注.

外，每个离子的八面体稳定能都大过了四面体格位的稳定能，而 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 两种离子不论在八面体或四面体格位都没有稳定能. Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 的净稳定能为 $-0.84\Delta_o$，Cu^{2+} 为 $-0.42\Delta_o$，Co^{2+} 为 $-0.27\Delta_o$，Fe^{2+} 为 $-0.13\Delta_o$. 由此可见，Cr^{3+} 强烈优先地占据八面体格位，而 Fe^{3+} 则不然. 大多数二价阳离子略微优先选取占据八面体配位，这就解释了铬铁矿为什么是正尖晶石型，而铁酸盐则是反尖晶石型.

使过渡金属离子的周围环境形变(即 Jahn-Teller 效应)可以得到附加的稳定能. 试考虑八面体场的两个 e_g 轨道(见图 6.2). 如果毗邻的氧离子沿箭头方向位移，则 e_g 轨道的二重简并能级分裂. 在这样的四方畸变下，d_{z^2} 轨道受到近邻阴离子较小的排斥力 相对于 $d_{x^2-y^2}$ 来说，它的能级就降低了. 畸变也使 t_{2g} 轨道的简并分裂，由于沿 x 和 y 的压缩，使 d_{xy} 在能量上略有提高. 该能级示意图在图 6.2 中给出.

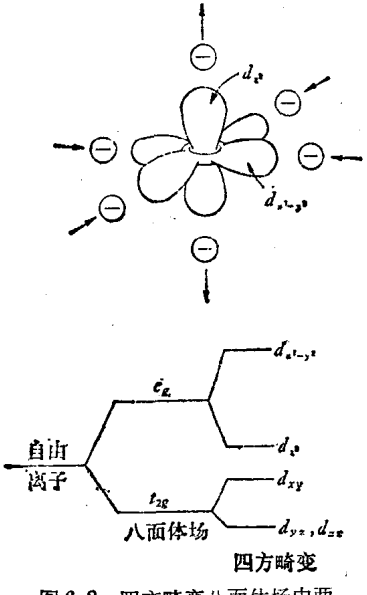


图 6.2 四方畸变八面体场中两个 e_g 轨道及其能级的示意图

这种畸变是否降低了整个离子的能量则取决于轨道的占据情况，即取决于电子的数目. 基态轨道简并的离子通过这类 Jahn-Teller 畸变可以使能量降低. 因此，d^4 和 d^9 离子由于包含了奇数个 e_g 电子就常常可以观察到这种效应. Jahn-Teller 畸变也可能导致相当大的长程形变，因为无规形变会造成局部胁变. 铁

酸盐中的例子包括 $Zn[Mn_2]O_4$ 和 $Fe[CuFe]O_4$. 在这两个例子中，正立方尖晶石结构分别具有 $c/a=1.14$ 和 1.06 的四方畸变. 这些化合物中起作用的 Jahn-Teller 离子是 $Mn^{3+}(t_{2g}^3e_g^1)$和 $Cu^{2+}(t_{2g}^6e_g^3)$.

§6.4 顺磁性盐类

过渡金属化合物中，过渡金属离子间的距离决定了是否存在长程磁序. 在明矾类[例如 $KCr(SO_4)_2\cdot12H_2O$]中，由于硫酸基团和水分子的插入，使得磁性的铬离子间隔较远，因而自旋之间的相互作用弱. 直到很低的温度这时按 Curie 定律其磁化率变大，该化合物都保持顺磁性. 明矾及其它稀释的顺磁性盐类被用于低温系统中，通过绝热去磁过程达到低于 0.001K 的温度.

顺磁性电子自旋之间的相互作用，或者电子与核自旋之间的相互作用，限制了所能达到的最低温度. 铈是一种良好的选择物质，因为它的核自旋为零，从而消除了超精细相互作用. 超超精细相互作用也很小，因为 Ce^{3+} 的 f 电子壳层是高度定域化的. 对于磁性稀释的铈盐，最低限度的温度受顺磁性离子间偶极-偶极相互作用的限制. 实验表明[5]，$T^2_{最小}$ 与每单位体积的自旋数成正比. 硝酸镁铈$[Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}\cdot2H_2O]$、铈碘安替吡啉$[Ce(C_{11}H_{12}ON_2)_6I_3]$ 和铈的硫氰酸盐三苯基磷的氧化物——$Ce(SCN)_3[OP(C_6H_5)_3]_4$是有希望的绝热去磁化合物. 用非顺磁性离子取代铈导致了进一步的稀释，以及 $T_{最小}$的进一步降低. 对 $(Ce_{0.1}La_{0.9})_2Mg_3(NO_3)_{12}\cdot24H_2O$ 的去磁实验得到 0.00086K 的温度.

§6.5 转变温度

当过渡金属原子是处于最近邻时(在金属中)，或处于次

最近邻时(在简单化合物中)，出现了磁有序现象. 在氧化物和氟化物中，反铁磁性比铁磁性或亚铁磁性要常见得多，其原因在于超交换相互作用. 这种材料中很少进行直接交换，因为过渡金属离子不是直接接触的，而是通过一个中间阴离子相互作用. 超交换是一种强的相互作用，使得磁转变温度与金属的差不多. Fe 在1040K 出现铁磁有序；α-Fe_2O_3 的反铁磁性在 950°，磁铁矿的亚铁磁性在 860°.

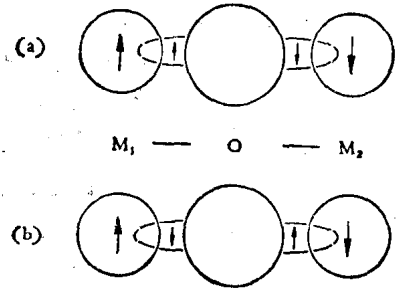


图 6.3 过渡金属原子 3d 壳层在(a)少于半满填和(b)等于或大于半满填时，180° 超交换相互作用

超交换相互作用中氧离子两侧的两个金属原子 M_1 和 M_2 通过氧离子的 p 轨道相互作用(见图 6.3). 首先，考虑一下 d 壳层少于半满填的过渡金属离子. 由于氧离子没有充分离子化，它的外层电子有机会与毗邻过渡金属离子相互作用. 当外层电子进入少于半满填的过渡金属离子的 d 壳层时，氧的电子自旋依照 Hund 定则与金属离子中的 d 电子自旋平行. 与此同时，在氧同一 p 轨道上的另一电子则位于氧离子的对侧，因为同一 p 轨道上的两个电子间有 Coulomb 斥力. 在那里，第二个电子(其自旋由于 Pauli 不相容原理与第一个电子的反平行)也与过渡金属离子相互作用——如果 d 壳层是半满填的话，它的自旋同样也与过渡金属离子中的 d 电子自旋平行. 反铁磁超交换就从这种自旋取向对齐产生了，如图

6.3 所示，第一个金属原子从相邻的氧原子接受一个自旋平行的电子，而同一氧原子 p 轨道中两个电子的自旋是反平行的；于是，第二个电子就有部分机会与第二个金属离子的 d 电子平行取向.

当过渡金属离子的 d 电子壳层多于半满填时，也出现了类似的情况，同样产生了反铁磁超交换作用(见图 6.3). 氧的电子进入过渡金属原子 d 壳层，与净自旋反平行，不过由于另一个电子也发生同样的情形，因此相互作用保留了反铁磁性. M_1—O—M_2 的角度为 180° 时，p 轨道与两个过渡金属离子有最大的重叠，超交换相互作用最强. 角度接近 90° 时，即使金属-金属间距可能更短，相互作用也较弱.

高温下由于热无序，长程磁有序消失了. 在铁磁体或亚铁磁体中，转变温度称为 Curie 点(T_c)，而在反铁磁体中称为 Néel 点(T_N). 正如所预期的，T_c 和 T_N 与过渡金属的浓度密切相关. 总的趋势从以下的 Fe^{3+} 化合物的转变温度可窥一斑，其排列方法按铁含量减少的顺序：α-Fe_2O_3(958K)，γ-Fe_2O_3(743)，FeOF(315)，Fe_2MgO_4(653)，$Y_3Fe_5O_{12}$(563)，FeF_3(394)，$FeCl_3$(10)，$FeTeO_6$(219)，$YFeO_3$(643)，$FePO_4$(25)，$Fe_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$(15)，$FeNH_4(SO_4)_2\cdot 12H_2O$(<1K). 随着浓度的稀释，磁相互作用减弱，虽然表中也出现一些明显的不规则性. $FeCl_3$ 的转变温度格外低，而 $YFeO_3$ 的却相当高. 这些例外表明了晶体结构对超交换作用的影响. 三价铁氯化物具有顺序为—Cl—Fe—Cl—Cl—Fe—Cl— 的层状结构，层间既不可能有直接的交换作用，也不可能有超交换相互作用，因此 T_N 很低. 而在 $YFeO_3$ 中，铁与氧的排列对 180° 超交换是近乎理想的. 该化合物以钙钛矿型结构结晶，在所有三个方向上有—O—Fe—O—Fe—O— 链.

图 6.4 示出一些系列的磁转变温度对电离电势的依赖关

系．这些氧化物和氟化物中观察到的有序现象是由于过渡金属阳离子与介入的阴离子之间的超交换相互作用的结果．自旋有序温度随电离电势而增加，因为电离阳离子越困难[电离电势(IP)大]，阳离子与阴离子之间也共用更多的电子．唯一较大偏离这一趋势的只有那些自旋-轨道相互作用大的离子(八面体场的 Co^{2+} 和四面体场的 Ni^{2+})．L-S 偶合使自旋取向反向，从而降低了有序温度．

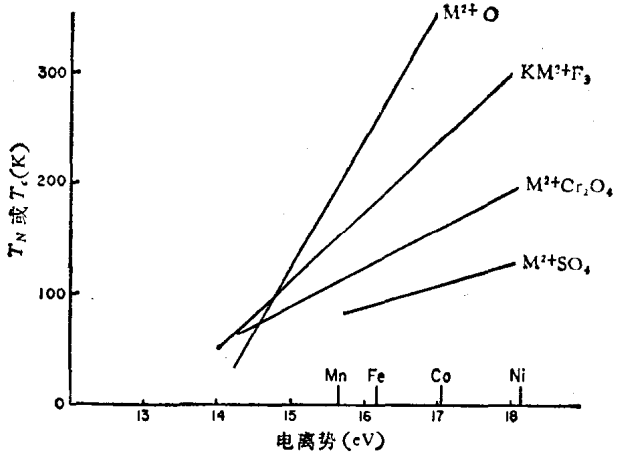


图 6.4　二价过渡金属化合物中磁转变温度与电离势的依赖关系

含有少于半满填壳层的过渡金属离子化合物的有序温度通常比含有半满填或多于半满填壳层的相应化合物的低．因此，铬铁矿的转变温度比铁酸盐的低，其原因同样与超交换相互作用及下述事实有关，即顺磁性离子间的自旋相互关系取决于不相容原理．如果高自旋离子的电子壳层已经是半满填的，那么进入壳层的其它电子的自旋方向就必须是相反的．

在一些过渡金属离子排列成链状或层状的结构中可以看到一些一维和二维磁有序的有趣例子．$CsNiF_3$ 以六方 $BaNiO_3$

结构结晶. Ni^{2+} 离子与六个氟原子成八面体配位. 这些八面体共用面，沿着 c 轴成链状排列. 链中 Ni—Ni 距离为2.6Å，而与邻近链的 Ni 离子相距 6.2Å. 当温度降低时，在整个三维有序之前很久，已开始链中的铁磁偶合. 低于 T_c 时，只获得大约 10% 与磁性有关的熵.

高于 Néel 点时，$MnTiO_3$ 呈现出二维的磁有序. 该结构与钛铁矿同晶形，其 Mn^{2+} 离子排列在间隔宽的层中.

§6.6 磁　　化

磁矩与自旋角动量有关，要使 M（磁矩）最大的办法是使 S（自旋）最大. 许多有用的磁性材料基本上都是基于具有五个未配对电子的三价铁离子 Fe^{3+}. 为了利用大的自旋，这些未配对电子必须取向一致才能得到大的宏观磁化. 不过，在氧化物中自旋的平行取向（铁磁性）不容易实现，因为超交换作用即自旋间最强的相互作用通常造成反平行的而不是平行的自旋取向. 有几种方法可以避免反铁磁性.

一种方法是寻找一种具有铁磁交换偶合的材料. 这种材料有一些，明显的如 CrO_2，它是金红石族的一个成员，在121°C以下呈现出铁磁性. 该化合物中 Cr^{4+}—O—Cr^{4+} 相互作用表现出铁磁性，因为中间的阴离子与一边邻近原子的填满轨道及另一边的空轨道重叠. 另一个例子是钙钛矿型序列 $LaMnO_3$-$CaMnO_3$ 的中间组分，这些化合物中 Mn^{3+}—O—Mn^{4+} 相互作用也产生铁磁性. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 中的异常铁磁相互作用可归因于电子跳跃的机理. 该材料中锰以两种价态存在，在锰离子间产生了电子交换. 在转移过程中，电子自旋保持不变，使相互作用成为铁磁性. 定域电子的反铁磁性相互作用竞争可能导致倾斜. 铁磁性氧化物象 CrO_2 和 (La, Ca)MnO_3 十分罕见，通常包含不稳定的价态.

亚铁磁体比铁磁体更常见，也有着大的磁化．在亚铁磁性材料中，交换偶合是反铁磁性的，但两个亚晶格在磁矩上不平衡，因此产生一个净磁化．如果我们只限于注意简单的共线磁结构，即自旋平行或反平行地朝向易磁化方向，那么就有两种方法来建立一种不平衡的磁矩．一种方法是取决于应用两种不同的过渡金属离子．$NiMnO_3$是一种钛铁矿结构（即一种刚玉的衍生物）的亚铁磁性材料．$NiMnO_3$中存在强的反铁磁 Ni^{2+}—O--Mn^{4+} 相互作用，导致镍的自旋与锰的自旋反平行取向．同时，由于离子的磁矩不相等，产生了铁磁性．

另一种产生亚铁磁体较有用的方法是使两个数目不等的亚晶格偶合．尖晶石结构的铁酸盐是很好的例子．在尖晶石中，八面体环境中的阳离子数目是四面体环境中的一倍．当过渡金属离子占据这两种格位时，如磁铁矿中的情况，四面体与八面体离子之间就有一种强的反铁磁超交换偶合（见图6.5）．这是起主要作用的交换相互作用，因为它充分利用了氧的 p 轨道，不过这里也存在其它的相互作用．八面体中离子彼此间相互作用弱；当四面体-八面体相互作用消失时，反铁磁相互作用就变得重要了．在尖晶石铁酸盐中，自发磁化等于八面体和四面体离子中亚晶格磁化间的差值．通过合理选择这些离子，可使这一差值变得很大，而造成这么一种特别的情况，即增添一个非磁性离子会使磁化增大．这种取代方法曾用来发展铁氧体磁芯存储器．铁酸锌($ZnFe_2O_4$)是正尖晶石型，而大多数其它尖晶石

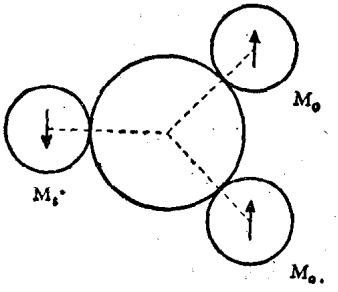


图6.5 尖晶石结构中四面体(M_t)与八面体(M_o)的过渡金属离子之间的反铁磁性超交换

铁酸盐则为反尖晶石型结构. 因此,在固熔体 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 中, 随着 x 的加大, Zn^{2+} 取代了四面体格位的 Fe^{3+}, 而 Fe^{3+} 却填满了由 Ni^{2+} 的腾出的八面体格位. 二价锌没有未配对电子; 二价镍有两个, 三价铁有五个. 因此, 随着 x 的加大, 四面体亚晶格的磁化减小, 而八面体亚晶格的磁化却增加, 造成了一种大的差值和较大的净磁化[7]. 磁化继续随着锌含量的增加而增大, 直到四面体格位保留的 Fe^{3+} 离子太少, 使得四面体与八面体离子间的偶合中止, 而八面体格位间的较弱偶合占优势, 造成纯 $ZnFe_2O_4$ 的反铁磁性.

§6.7 晶体的各向异性

实验中已经知道, 自发磁化倾向于沿着某些结晶学轴产生. 这种效应称为晶体的各向异性. 铁磁性铁的原子磁矩是沿着[001]的方向. 体心立方 α-Fe 沿着〈111〉方向同近邻原子成键. 在象这样的一种立方环境中, 未配对的 $3d$ 电子优先选择沿〈100〉方向的 e_g 轨道. 由于电子自旋与未猝灭轨矩之间的偶合, 磁矩沿着这些方向取向一致. 镍也是铁磁性的, 其磁矩平行于[111]方向. 镍为面心立方, Ni—Ni 键沿〈110〉方向. 这些条件有利于 t_{2g} 轨道沿〈111〉方向取向.

各向异性定义为磁化重取向时即从易磁化方向转到另一方向所需要的功. 习惯上把各向异性能量表示为所测方向与结晶学轴之间的方向余弦 (α_1, α_2, α_3)的幂级数. 对于赝立方的磁性晶体, 幂级数的首项为 $K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2+\alpha_1^2\alpha_3^2+\alpha_2^2\alpha_3^2)$. 而对于镍, 〈111〉体对角线是易磁化方向, 且 K_1 是负值. 在沿〈100〉方向磁化的铁中, K_1 是正值. 大多数铁酸盐的 K_1 是负值且很小——不过 $CoFe_2O_4$ 的 K_1 却是正值且很大. 钴是用来作为添加物来增加各向异性和矫顽场的.

Co^{2+} 的自旋优先选择沿某些晶轴, 这与它的轨道简并性

有关．八面体格位中具有最大轨道简并性的两种离子是 Fe^{2+} 和 Co^{2+}．由于轨道的构型可以改变而不改变能量，简并态具有可观的角动量．

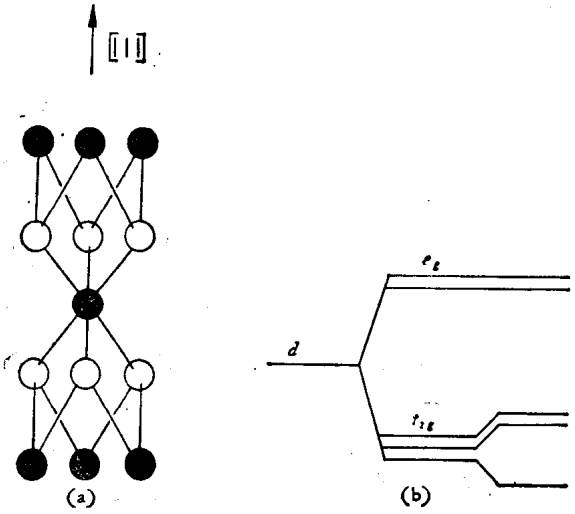


图 6.6

(a) 尖晶石结构中八面体配位阳离子的环境，金属离子和氧原子分别用实心圆和空心圆表示

(b) 在弱的三方场中八面体配位的过渡金属离子的 d 轨道

尖晶石结构中八面体格位只是一种近似的八面体对称．所谓八面体格位的真正点群对称性不是 $m3m$，而是三方的晶类 $\bar{3}m$．其最近邻的和次近邻的原子在图 6.6 中示出．次近邻的金属原子以三方场（主轴沿〈111〉）叠加在由氧所造成的八面体场上．其结果，三重态简并的 t_{2g} 轨道分裂成一个双重态和一个单态．双重态的波函数主要位于垂直于 [111] 的面上；而单态的则沿着平行于[111]．由于次最近邻的六个八面体阳离子是在靠近[111]排列，单态轨道由于电子与阳离子之间的吸引力而在能量上较低．于是就有了图 6.6 中所示的那

种能级图.

Fe^{2+} 的情况是，五个电子的自旋向上，一个电子的自旋向下．后者是在单简并基态，所以 Fe^{2+} 在基态时没有轨道角动量． Co^{2+} 多了一个电子，多的这个电子占据一半的双重简并态． 所以， Co^{2+} 在垂直于[111]的平面上能自由改变它的态，产生平行于[111]的原子角动量．该角动量在方向上是固定的，同时由于自旋-轨道偶合，自旋磁矩也强烈地沿[111]取向一致．这说明了 $CoFe_2O_4$ 的各向异性常数为什么是反号，且比其它铁酸盐的大．Slonczewski 用这一看法解释了铁酸盐中的磁各向异性和磁退火[8]．在磁场下退火的 Fe—Co 铁酸盐陶瓷中，Co^{2+} 离子扩散到最接近外场方向的三次轴位置．冷却时不平衡的 Co^{2+} 分布保留了下来，产生了单轴的各向异性．

除了加钴之外，还有另一些方法来产生磁各向异性．一种方法是通过单畴化；另一种方法是组分梯度；第三种方法是通过外形的各向异性．磁带所用的铁氧化物 γ-Fe_2O_3 就提供了一个通过拓扑关系产生外形各向异性的晶体化学富有想象力应用的实例．

平行于磁带长度方向的 γ-Fe_2O_3 单畴针状颗粒是大多数录音带的磁性材料．当颗粒制备成长度大约为 0.5μ，长宽比约为 5 时，γ-Fe_2O_3 颗粒的行为类似于单畴排列．不过，要制备立方材料例如细颗粒针状(类针状)形态的 γ-Fe_2O_3，以实现所要求的外形各向异性则不容易做到．该溶液是赝形性的，从一种化合物转变为另一种化合物时晶体习性仍然保持．赝形性在矿物学中十分普遍(黄铁矿后的褐铁矿是一个例子)，也可以充分应用在合成上．

先制备二价铁盐溶液，小心地控制沉淀条件，以生成一种针形习性的斜方晶体 α-FeOOH．把这种铁的含氧的氢氧化

物温和氧化成 α-Fe_2O_3，然后还原成磁铁矿 α-Fe_3O_4，最后再氧化成 γ-Fe_2O_3，保持原有的习性．烘烤温度不能超过 250° 到 400℃，磁性的 γ-Fe_2O_3 要比磁铁矿略为优越，因为后者会出现氧化和磁调节问题——使得它难以抹去录音．

控制微晶的取向一致可以达到改善多晶材料的磁性质．在织构材料中，微晶的排列取向相当一致．有几种不同的方法来产生织构．定向固化是最适合于无法进行机械加工的脆性材料．从熔融金属的一个方向去掉热源，晶体就会从冷的一端沿着模子的热方向生长．铝镍钴合金及其它永久性磁铁材料常常就是用定向固化的方法铸造的．

拉制成线、轧制及其它形变加工可在可展延性材料中产生织构．在形变时，滑移面相互滑动，使晶体有一个一致的取向排列．控制织构的程度取决于滑移面的数目和形变的技术．调节模的大小或轧辊间的间隔，金属可以分阶段地压缩，导致织构的不同．

磁扭线存储器中用来传感二进制信息的透磁合金磁带是通过先把铸锭加工拉制成细丝，再用轧辊辗平制作的．还要求作退火处理，以得到方形的磁滞回线．织构在消除磁致伸缩方面十分重要[9]．

§6.8 硬磁体和软磁体

铁磁性和亚铁磁性物质按照它们的磁滞特性可分为硬磁体和软磁体两种．硬磁体在扬声器和表头中用作永久性磁铁；软磁体则在马达和发电机中用作变压器的芯．软磁体的磁滞回线特征为高导磁率和低矫顽场，以减低能量损耗．硬磁体却要求几乎完全相反的性质．矫顽场的范围从超透磁合金的约 0.1A/m 到 FePt 的大于 2×10^5A/m．磁导率也遍及大约六个数量级的范围．

含有1—5%Si的硅铁合金广泛用来作变压器和转动部件．硅减少了晶体的各向异性和矫顽场，从而改善了铁的磁性．不过，含硅高的合金很脆，难以加工．减低各向异性的另一种方法是使晶粒以易磁化方向沿平行于磁化方向排列一致．用一系列的轧制和退火操作可以做到这一点．

铁镍合金用作软磁体比硅钢好，只是价格相当昂贵．透磁合金和超透磁合金都含有80%Ni．这种组成下晶体各向

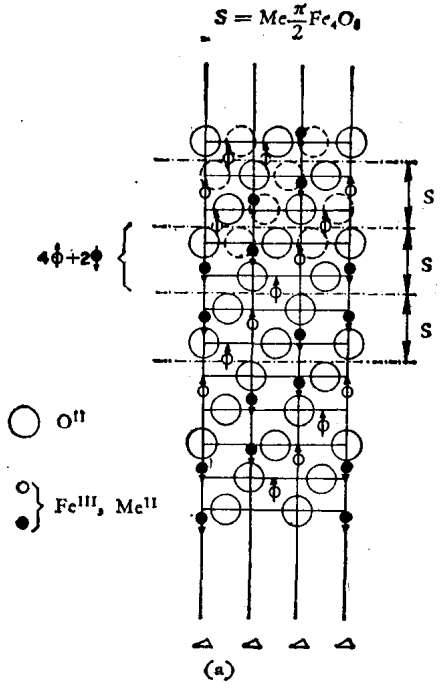
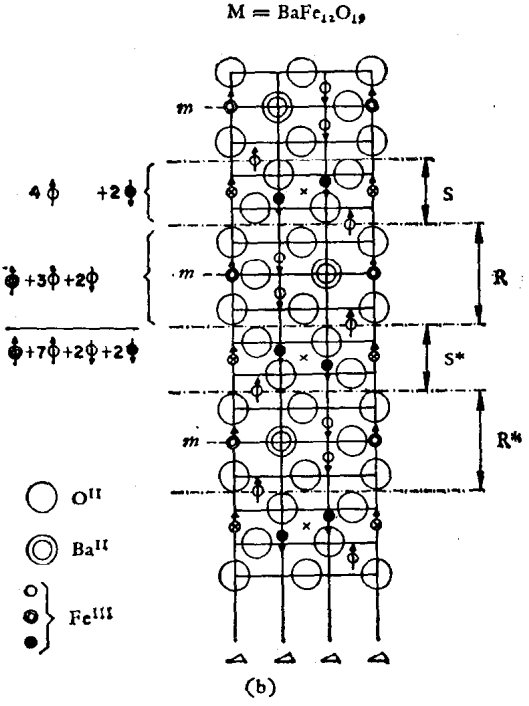


图6.7(a)　通过尖晶石结构镜面的一个截面，[111]轴在垂直方向，用参数 u 的理想值画出．垂直线是三重对称轴．如顶层的虚线圆所示出的那样，所有不在这些轴上的离子都出现三次．小圆圈和小圆点分别代表八面体和四面体格位上的离子．箭头示出这些格位上离子磁矩的相对取向[7]

异性和磁致伸缩都很小，只要加上少量的钼，两种效应都消失．超透磁合金由 79%Ni，16%Fe 和 5%Mo 制成．

涡流损耗在高频应用中极为重要．Ni—Zn 和 Cu—Zn 铁酸盐的高电阻率连同它们的高磁导率使它们比金属更为适用．

铝镍钴合金 V 是用作永久性磁铁的有代表性合金．正如它的名称所表明的，铝镍钴合金除含有 Fe，Cu 外，还含有



(b)

图 6.7(b)　磁铅石结构 M 的截面，c 轴在垂直的方向．箭头指明自旋的取向．所画的垂线是三重对称轴．×号表示对称中心．含钡的各层是镜面，用 m 表示．该结构由含钡的 B 块所分开的、象图 6.7(a) 中一样的 S 块所组成．星号表示绕 c 轴旋转 180° 的一种块[7]

Al, Ni, Co. 从1300°C缓慢冷却时，该合金分凝成两个明显区分的冷凝物，这就是高矫顽场的起因.

另一种广泛使用的硬磁材料是铁酸钡. $BaFe_{12}O_{19}$是一种磁铅石结构的亚铁磁性氧化物，具有大六方单胞的密堆积结构. 大的Ba^{2+}和O^{2-}离子形成密堆积排列，而Fe^{3+}则分布在八面体、四面体和三方双锥的填隙中. 图6.7示出了该结构的图解，表明它与尖晶石很类似. 饱和磁化与尖晶石铁酸盐的也很类似，不过，由于它的对称性低，晶体各向异性要大得多. 自旋被紧紧固定在[001]方向，造成高的矫顽场. 为了使细晶粒的铁酸钡陶瓷沿易磁化方向排列取向一致，磁的热压是有效的[7].

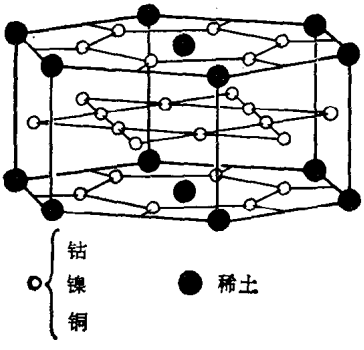


图6.8 具有$CaCu_5$结构的金属间化合物(例如$SmCo_5$). 自旋固定在沿六方c轴的方向，使它成为优良的永久性磁铁

稀土-钴永久性磁铁合金是一种新近发展的产物. 以前达不到的矫顽力用RCo_5(R=Y, Ce, Pr, Nd, Sm)金属间化合物已能达到. 它们与许多含Co, Ni和Cu的其它稀土化合物都具有$CaCu_5$的结构类型(见图6.8). 在含钇及其它轻稀土元素的钴化合物中，稀土(R)的亚晶格与Co亚晶格的磁化铁磁偶合，给出高的饱和磁化和已知最大的晶体各向异性.

§6.9 磁泡存储器

电子计算机中用来存储信息的磁芯、磁盘和磁带是一些较为重要的磁性器件. 新近发展的泡畴器件可以进行逻辑、计数、开关以及记忆存储，全是在小体积内以高速进行的. 在

将近 20 年的时间里，铁氧体存储磁芯在电子计算机领域占支配地位，虽然目前已有其它一些系统参与了竞争．铁氧体磁芯阵列很适合于随机存取存储器，并适合于高速存储．循环周期约为 1μsec，功率消耗水平接近 100μW/bit，可靠性好．

与它相竞争的系统是集成电路、磁泡和电荷偶合器件[11]．半导体存储器以触发电路启动．目前，集成电路存储器在速度上已超过磁芯存储器，在成本、功率和可靠性方面也已明显接近．集成电路的革新以及新的电子束和离子束方法已能够生产 10^4bit 容量的芯片．其缺点是在硅片上制作理想的电路需要大量极为复杂的步骤．如能简化一些步骤，该工艺可能更能适合生产性的要求．

磁泡由一种等同颗粒的系统组成，它可以进行逻辑、存储和开关工作，而不改变基质材料的均匀性．磁泡是一种 180° 圆柱状磁畴，可以生成，也可以破坏，并在二维中可逆运动．

电荷偶合器件在概念上与磁泡相近．半导体中电荷区的变换正象磁性材料中磁畴的变换一样．这两种情况下，电极的几何形状都很简单，若采用电子束-离子束方法时，能获得极优的字位密度．磁泡的成本也将进一步降低．

磁泡是一种 180° 圆柱形磁畴，直径大约为 1μ，可用外加偏压场产生、移动、分开和破坏．实验用薄的磁片进行，自发磁化与薄片成垂直．在通常的环境下，由于表面磁荷所产生的去磁场大而使这一点做不到；只有在各向异性场超过去磁场的材料中，这种畴才是稳定的．从数学上说，稳定的标准为 $H_A \geqslant 4\pi M_s$，这里各向异性场 H_A 以 Oe 为单位，M_s 是饱和磁化，以 G 为单位．这是要求磁化小的少数几个例子之一．大多数磁性材料包括铁和亚铁磁性尖晶石并不满足这一要求（见图 6.9）．

泡畴最早是在磁铅石族成员之一的六方铁酸钡中观察到的. 这些材料由于各向异性大常常用作为永久性磁铁，但泡畴器件所要求的偏压场往往过大. 钙钛矿型结构的稀土正铁氧体和稀土石榴石远为实用，因为它们的磁化小，要求的偏磁场也小. 在正铁氧体中，利用寄生铁磁性即一种具有一定磁对称的反铁磁体所兼有的弱铁磁性，可得到小的磁化. $GdFeO_3$ 中 Fe^{3+} 自旋是反铁磁性偶合的，自旋轴几乎与 a 平行. 沿着 c 轴允许有一个小的铁磁分量，因为它没有破坏磁空间群的对称条件. 其它的寄生铁磁体在泡畴器件中也证实是有用的.

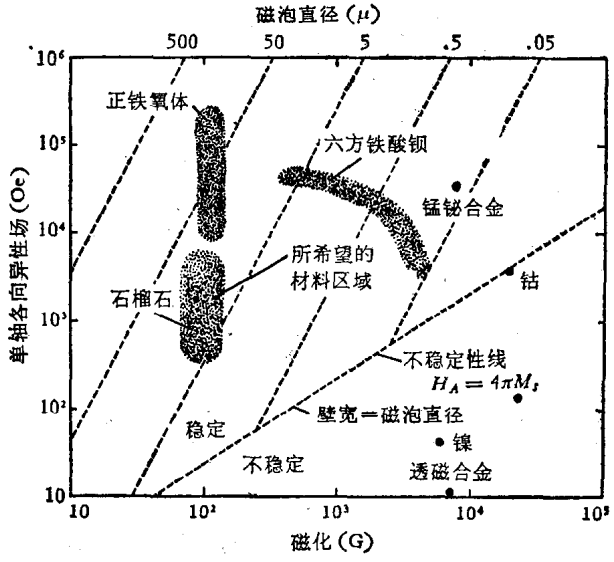


图 6.9 理想的泡畴材料的磁泡直径接近 10μ. 石榴石族最接近于所希望的区域[19]

稀土石榴石利用了不同的原理. 在四面体格位中用 Ga 取代 Fe 可以使磁化变小，同时在晶体生长中或在机械应力下使稀土离子有序化可以产生各向异性场. 稀土离子浓度的梯度导致了各向异性的交换相互作用与大的各向异性场. 石

榴石的磁泡比正铁氧体的小，因此能容纳较高的信息密度．磁稀土石榴石提供了微米大小的磁泡，可在钆镓石榴石以及其它高质量的晶体基片上用外延法生长．

图 6.9 示出磁泡材料所希望的性质．首先，最重要的是材料应是单轴的，即只能沿单个轴磁化．单轴各向异性场越大，单一的磁轴就越稳定．不过，当该场高时，磁泡倾向于有太大的直径．倘若场过低，那么就存在着一种危险，反磁化区会自发成核．石榴石似乎集中在最接近于所希望的区域．

无定形的金属薄膜有希望作为泡畴器件和某些磁光应用．用溅射法从电弧熔融靶物制备的 Gd—Co 和 Gd—Fe 薄膜，尽管不存在结晶的颗粒，却表现出相当大的垂直单轴的各向异性．在室温下，改变薄膜的组分，饱和磁化可在很宽的范围变化．磁化随组分的变化是由于稀土元素与过渡金属原子之间的反铁磁性交换偶合的结果．在临界温度下产生了补偿，即稀土元素的磁化抵销了过渡金属的磁化，类似于稀土石榴石中的行为．在无定形钆钴合金中获得补偿温度在 40 与 500K 之间．$Gd_{0.2}Co_{0.8}$ 薄膜对于热磁的写入和抹音十分有用，因为它的补偿温度接近室温．与多晶薄膜相比，无定形薄膜的主要优点是信噪比大．无定形材料的晶粒噪音可略而不计．

与晶体薄膜相比，无定形磁泡存储器更为便宜．已经见到直径为 0.1μ 的磁泡．倘若能够发展一种适当的电路掩模，要达到每平方厘米十亿比特的信息密度是可能的．遗憾的是，目前磁畴存储器的存取时间都限制在亚毫秒的范围，远低于所要求的存储器速度．

§6.10 微波石榴石

微波亚铁磁石榴石的设计表明，磁学性质可以如何由化

学组成来最佳化. 石榴石结构虽是立方的(见图 6.10), 却十分复杂,有着三种类型的阳离子格位. 钆铁石榴石($Gd_3Fe_5O_{12}$)是一种典型的磁性石榴石. 五个 Fe^{3+} 离子中有三个是四面体配位,其余的则为八面体配位. 钆是十二面体配位,邻近的四个氧原子距离为 2.38Å,还有四个氧原子的距离为 2.44Å. 三价铁离子对六个氧原子成八面体配位,距离为 2.00Å,比四面体的 Fe—O 距离 1.88Å 略大一些. 每个氧原子与两个钆原子及两个铁原子配位,一是八面体配位,一是四面体配位. 八面体和四面体格位中的铁原子由超交换机理作反铁磁偶合. 钆和铁原子的净磁矩弱偶合同样是反铁磁性的. 在高温下,由于钆的磁矩大,偶合弱, 钆对饱和磁化贡献很小; 不过在低温下却倾向于起支配作用. 磁化就在这两种极端之间改变符号,即所谓的补偿温度.

微波器件例如共振隔离器,结型环行器(junction circulator) 和移相器都取决于铁磁共振, 这里来自圆偏振射频波的能量保持了未配对电子绕外加静磁场的旋进. 对于这些器件,重要的是要控制磁化及其随温度的变化, 控制共振和剩余磁感应性质以及高功率特性. 已证实石榴石组成的最佳化为[13]

$$\underset{\text{十二面体}}{\{Y_{3-a-b-c}Gd_aR_bCe_c\}}\quad\underset{\text{八面体}}{[Fe_{2-z-d}In_zMn_d]}\quad\underset{\text{四面体}}{(Fe_{3-y}M_y)O_{12}}$$

这里 R = Dy, Ho 或 Tb, M = Al 或 Ga.

取代八面体格位中的 In, 饱和磁化增加; 而取代四面体格位中的 Ga 或 Al, 饱和磁化减小. 使 dM/dT 小,器件的工作范围就加宽; 它由十二面体格位中 Gd 的取代即可做到. 插入损耗,带宽与相位移受稀土、In 和 Al 的取代对共振线宽联合影响来部分控制. 用 Ho, Tb 或 Dy 取代 Y 时, 决定最大功率水平的自旋-波线宽增加. Ce 和 Mn 的取代则强烈地影响磁致伸缩效应. 这种取代每一种都有其副作用——有时是

不希望有的副作用——因此，高功率器件的组分"剪裁"就同大带宽器件的情况有所不同.

§6.11 磁光材料

磁光存储系统和磁光光调制器的发展重新引起了对Faraday效应及其有关现象的兴趣. 透过磁晶的光偏振方向所产生的转动正比于磁化在传播方向上的投影，这是Faraday在1845年发现的效应. 转动可以从反射，也可以从透射观察到，称为Kerr效应. 抗磁性材料和顺磁性材料在外场作用下产生磁光转动，但比起铁磁体来，该效应很小，因为转动与磁化成正比.

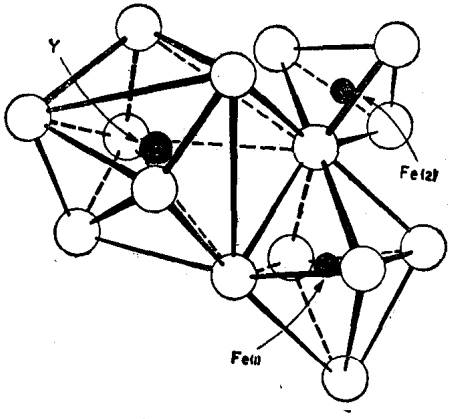


图6.10 钇铁石榴石(YIG)的部分结构
示出不同的阳离子和氧原子的配位情况

磁光存储器为电子计算机的信息存储提供了一种有希望的方法. 它把光学记录的高字位密度与磁存储的优异特性(即永久性和记录可消除性)结合了起来. 信息的存储是通过Curie点写入机制，即光被吸收到磁性薄膜上，从而使薄膜加热. 当加热到Curie点以上时，强光照射下的薄膜区恢复到顺

磁态. 在适当的磁场下冷却时, 顺磁区又返回到磁化态, 但磁化方向却改变了, 得到的畴图模仿了入射光束. 信息可以由反射光读出(Kerr 效应), 或者由透射光读出(Faraday 效应).

有用的存储介质必须具备如下的要求: 字位密度大, 写入灵敏度高和读出效率高[14]. 字位密度取决于畴尺寸最小, 因此对于薄膜构型就要求磁晶各向异性大. Curie 点写入的重要材料参数包括: 热导率低, Curie 点靠近室温, 以及光吸收大. 大的重原子有利于热导率低以及 Faraday 旋转大. 磁光效应大对于读出效率十分必要. 为了避免有害的双折射效应, 最好让光束沿着光轴的方向. 这在单轴材料中极为容易做到, 因为这里磁化方向是与对称轴平行的. 在一些具有原子序数高的重原子的材料中, 自旋-轨道相互作用产生大的 Faraday 旋转. 这些材料中铁磁的 MnBi 和 EuO 似乎是最有意思. 磁性金属与金属间化合物的磁光效应大约比大多数铁氧体大一百倍. 这就是坡莫合金和钴优于钆铁石榴石和钇铁石榴石的主要优点. 由嵌入绝缘基质的亚微观铁磁晶粒排列所组成的细晶粒铁磁体似乎特别有希望.

象磁化一样, 磁光效应大来源于未配对电子的自旋. 电子轨道运动由于自旋-轨道偶合而与自旋的方向同步, 产生了绕磁化方向的旋进. 入射在晶体上的光分成左旋和右旋两个圆偏振波, 并以不同的速率, 这取决于它们相对于电子轨道运动的方向, 在磁性材料中传播. 这两个波在离开晶体时重新组合成平面偏振光, 只是偏振平面离开其原来位置旋转了. 铁磁和亚铁磁材料的旋光率大, 其量测单位为单位厚度的转动度数. 铁、钴和镍的转动几乎达每厘米一百万度. 但这些材料在厚度大于 1000Å 时是不透明的, 因此要求透明的磁性材料. 铁磁的 $CrCl_3$ 和 $CrBr_3$ 在可见光区是透明的, 但由于其 Curie 点低, 必须在液氦温度下工作. EuSe 及其它的二价 Eu

盐都存在同样的问题. 这一点十分令人遗憾，因为 Eu^{2+} 的自旋-轨道效应大，$4f$—$5d$ 电子跃迁很接近，所以能产生大的磁光转动. 象折射率一样，某些光的跃迁能大大增强磁致旋光率，增强如此之大以致于它能用来作为光谱学的工具.

石榴石看来是目前最好的磁光材料. 在近红外区，铁氧体石榴石的旋光率在 200—2000°C/cm 的范围，视波长和化学组成而定. 在接近补偿温度(14°C)工作的钆铁石榴石已用于光学存取的存储系统中，执行读出和写入的功能. 在这种系统中高信息密度是可能的，因为不需要作电的和机械的存取.

图 6.11 示出的磁光光调制器应用了如下的事实，即材料的磁化垂直于光束时，Faraday 效应为零. 把一块钇铁石榴石薄片放置于微波腔内，由一外加 D—C 磁场垂直磁化. 这时微波信号将产生一个平行于光束的磁化分量，而它又产生光束偏振平面的转动，允许光通过检偏器. 光束的强度与调制微波场同步变化. 调制频率最高可达千兆周的范围，不过需要有 Faraday 效应大和透明性高的新磁光材料.

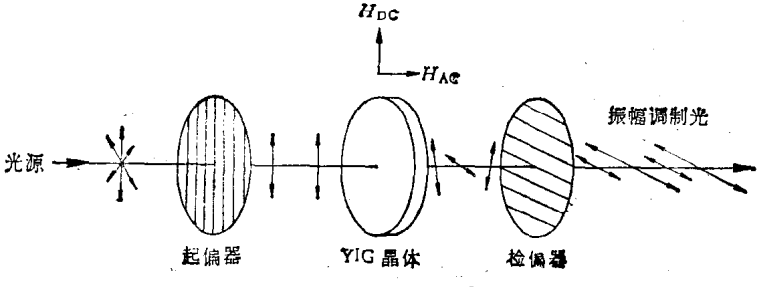


图 6.11 磁光光调制器[15]

§6.12 磁 电 性

过去十年间固态研究的方式之一是趋向于研究各种物理

现象之间的内在联系. 磁光、磁电、压磁、磁致伸缩以及各种电磁效应都是进行大量研究的课题，这种趋势也许还会继续下去. 这些现象中有一些表现出了前节中已讨论过的铁性(指铁弹、铁电、铁磁效应)行为.

磁电效应特别有趣，因为它在电力和磁力之间引进了一种迄今从未料想到的联系. Cr_2O_3 与另一些磁电材料在外加磁场下不仅感生了磁化，而且也感生了电极化. 倒反的现象即由电感生磁化也可发生.

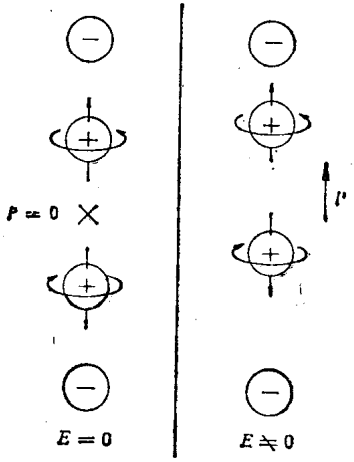


图 6.12 反铁磁体中磁电效应的一维模型. "×"号表示 $\bar{1}'$ 中心的位置

磁电效应原子上的起因在图 6.12 中示出. 试考虑反铁磁晶体中由电感生的磁电效应. 一开始，没有外场，净磁化和电极化都是零. 沿着平行于链的方向加一外场时，正离子沿场方向移动，负离子沿相反方向运动，产生了电极化. 从图 6.12 中的排布来看，一对阳离子和阴离子移得更近，另一对却离得更开了. 所产生的原子重叠的增加或减少将影响阳离子中电子的轨道运动，改变它们的磁矩.

由于"朝上"磁矩所受的影响与"朝下"磁矩的不同，净磁化不再是零了. 于是，外电场感生了磁化，即产生了磁电效应.

注意图 6.12 的模型具有一个中心对称伴随时间反转 $\bar{1}'$. 所有具有一个中心对称($\bar{1}$)，但不伴随时间反转的磁性材料都是非磁电性的，除了象 α-Fe 这样的铁磁体外. 这一对称性

的限制与压电性的情况类似；所有中心对称晶体都是非压电性的。

正如第四章中所述，某些类型长程磁有序的材料存在着磁电性。90个磁点群中有32个磁点群无此效应。已报道了大约30种磁电材料的测量值[16]。由于偶合系数小，这就限制了发展器件的兴趣，不过，磁电学中所预期的光的行为为进一步研究提供了机会。理论计算可以预计平面偏振光的非可逆转动。

已有文献报道磁感生压电性和磁感生铁电性的可能性[17]。对称性的降低伴随着长程磁有序的开始。在顺磁态下是中心对称的材料，当自旋取向一致时，可能变为无中心，从而成为一种潜在的压电体，即 $CaMn_2O_4$ 及其它一些化合物具备了所要求的对称性变化，只是其压电效应尚有待证实。

参 考 文 献

[1] Chikazumi, S., "Physics of Magnetism", New York, John Wiley and Sons, 1964.

[2] Pauling, L., *J. Chem. Phys.*, **4**, 673(1936).

[3] Wernick, J. H., "Treatise on Solid State Chemistry", Vol. I, Chap. 4(ed. N. B. Hannay), New York, Plenum Press, 1973.

[4] McClure, D. S., "Solid State Phys.", Vol. **9**, p. 399 (eds. F. Seitz and D. Turnbull), New York, Academic Press, 1959.

[5] Roach, P. R., Abraham, B. N., Ketterson, J. B., Greiner, R., van Antwerp, W., *J. Low Temp. Phys.*, **13**, 59(1973).

[6] Lebesque, J. V., Snel, J., Smit, J. J., *Sol. State Comm.*, **13**, 371 (1973).

[7] Smit, J., Wijn, H. P. J., "Ferrites", New York, John Wiley and Sons, 1959.

[8] Slonczewski, J. C., *Phys. Rev.*, **110**, 1341(1958).

[9] Chin, G. Y., *Bell Lab. Record*, **49**, 71(1971).

[10] Wernick, J. H., "Ann. Rev. Mat. Sci.", Vol. 2, p. 607 (ed. R. A. Huggins), Palo Alto, Calif., Annual Reviews Inc., 1972.

[11] Morton, J. A., *Trans. I. E. E. E.*, MAG-**7**, 333 (1971).
[12] Bobeck, A. H., Scovil, H. E. D., *Sci. Am.*, **224**, 78 (1971).
[13] Hudson, A. H., *Revs. Phys. in Tech.*, **1**, 9 (1970).
[14] Cohen, R. W., Mezrich, R. S., *R. C. A. Review*, **33**, 54 (1972).
[15] Anderson, L. K., *J. Appl. Phys.*, **34**, 1230 (1963).
[16] Bertaut, E. F., Mercier, M., *Mat. Res. Bull.*, **6**, 907 (1971).
[17] Goshen, S., Mukamel, D., Shaked, H., *J. Appl. Phys.*, **40**, 1590 (1969).

第七章　具有有用力学性质的材料

无机固体弹性很小．典型的内聚强度为弹性模量的1%，这意味着固体在断裂前只拉长百分之几．不过，氧化物的弹性性质在陶瓷科学和地球科学中却很重要．地球外壳上大多数矿物是氧化物，它们的刚度模数对我们了解岩石力学和地震波的速度有着特别的意义．声光和表面波的新进展也引起人们对氧化物弹性性质的兴趣．延迟线及其它一些把电信号转变为声波，随后又重新转变为电信号的电子学器件都需要异常弹性行为的新材料．弹性系数支配了声波的速度，因而也就控制了传播的时间．

§7.1　弹　　性

所有的固体在力的作用下会改变形状．小的应力下，胁变 ε 和应力 σ 服从 Hook 定律 $(\sigma)=(c)(\varepsilon)$．弹性刚度系数 (c) 构成一个四阶张量，其中独立系数的数目与对称性有关(见表1.4)．在缩写矩阵中，符号 $\sigma_i=c_{ij}\varepsilon_j$，这里 $i, j=1, 2, 3$ 分别代表沿 X_1, X_2 和 X_3 轴的纵向应力和胁变．对于绕每一根轴的切变运动，$i, j=4, 5, 6$．接着要讨论的将主要涉及 c_{11}, c_{22} 和 c_{33} 的相对数值，即沿着主要方向的长度变化与应力的平行分量有关的那些系数．绕三根主轴的切变刚度为 c_{44}，c_{55} 和 c_{66}．

Hearmon[1]，Simmons[2] 和 Huntingdon[3] 曾经收集了许多无机材料的刚度系数．从收集的材料看，似乎堆积密度是影响氧化物弹性模数的主要变量．Birch[4,5] 曾经指出，大多数普通矿物有着大体同样的平均原子量（化学式中分子量

除以原子数)，纵向声速度大体上与密度成正比．切变速度也随着岩石密度而增加[6]．

声波在刚性密堆积氧化物(如 MgO，Al_2O_3 和 Al_2MgO_4)中传播较快，纵向速度接近 10^6cm/sec．在较为敞形结构(如石英、冰和玻璃)中的速度大约只有上述的一半．声波包括了脉冲从一个原子到另一个原子的传递．当原子处于密堆积时，这样一种扰动就传播得更快，正如声音在压缩气体中传播得更快一样．于是，在声波速度与每个离子的体积之间存在着一种反比关系．Pinnow[7] 通过证明速度与密度之比是同平均原子质量成反比，在已知密度与组成下，可以预计其速度，其精确度优于30%，证实了上述的结论．

除了上述取决于体积之外，还有证据表明速度随原子质量的增加而下降．在 IV 族元素 C, Si, Ge, Sn, Pb 中，纵向速度从金刚石的 1.8×10^6 降低到铅的 0.2×10^6cm/sec．力常数随原子序数增加而逐渐减小，这是由于键强度减弱的缘故．这使得弹性常数变小，声波速度减弱．

体积的压缩系数及其倒数，即体积的弹性模量 K 为体积随压力的增加而减小提供了一种方便的量度．原子间距大的材料一般比键合力强的物质更容易压缩，因此体积弹性模量随原子半径的增加而减小．图 7.1 示出了金属元素中的这一倾向．体积弹性模量随价数而增加，因为价数的增加使键的强度更强，不过如图所示，这种倾向不是那么明显．Anderson 和 Nafe[9] 用体积弹性模量(体积压缩系数的倒数)对每对离子的体积作图，证明了大多数氧化物的数据有着类似的关系．体积弹性模量与体积成反比，而不管这种体积的变化究竟是由压力、组分的变化、温度、多孔性，或是相变所引起的．可以预期，体积弹性模量随密度而增加，因为随着原子移动得更加靠近，短程的排斥力使得要压缩固体变得越来越困难了．

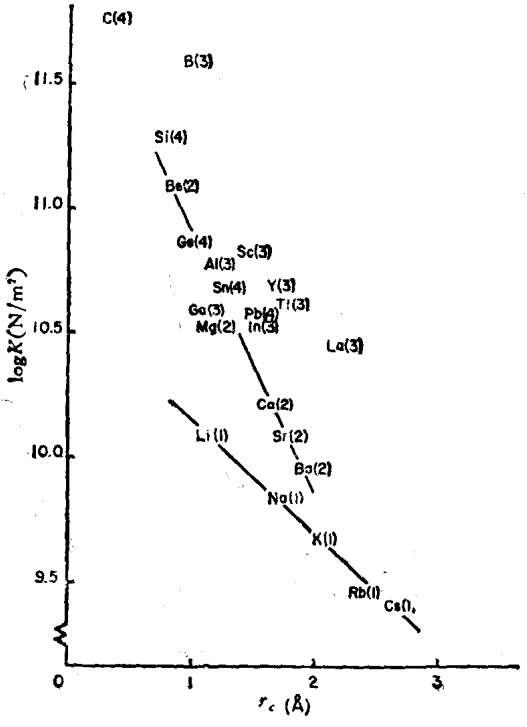


图 7.1　体积弹性模量 K 的实验值对Pauling半径 r_c 作图. 曲线用赝势法计算. 实验值各点用适当化学符号表示,价数在括号中给出[8]

所有的材料在流体静压下都会压缩，随着压力增加而体积减小. 不过,至少还有一种材料,却在一个方向膨胀. 在单质碲中,当相邻链移动得更加靠近时，螺旋链(见图 5.8)的螺距随压力而增加. 这就造成沿 c 轴方向链的加长，而沿 a 和 b 的方向却变得更短. 定向的碲薄膜由于具有这一异常性质可能在高压装置中十分有用.

刚度不仅随键的密度而增加,而且也随键的强度而增加.

无怪乎，刚度同硬度或同熔点有关，后者也随键的强度而增高．原子间距是键强度很方便的量度，因为结晶学数据垂手可得[10]．对具有岩盐结构的化合物进行比较表明，刚度与键长成反比（见图7.2）．锂卤化物要比较大的钾和铷离子的卤化物更硬．

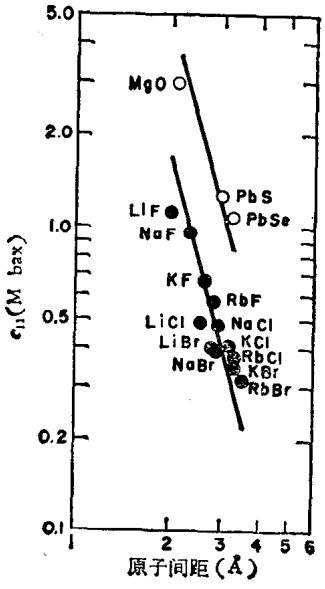


图7.2　一些岩盐化合物中纵向刚度系数c_{11}与毗邻原子距离的函数关系．单价和二价化合物分别用实心圆和空心圆表示．直线的斜率为-4

§7.2　力学模拟

在弹性系数的晶格理论中，刚度系数与原子力常数之间的关系是靠测定与不同的胁变分量有关的能量确立的这种计算对于一个单原个子的简单立方晶格来说已是十分麻烦的[11]，而对于大多数氧化物结构来说就更不堪胜任了．为了避免数学计算上的庞杂，并对产生弹性各向异性的物理原因能有进一步的了解，于是就采用了简单的力学模拟方法．

固体中的原子绕着它们的平衡位置进行振幅为x的小振动．如果势能以x的级数展开，并略而不计所有高于二次项的项，就得到了所谓的谐振近似．势能以$\left(\frac{1}{2}\right)kx^2$表示，这里$k$是弹性常数．不过，谐振理论的结论之一是，弹性常数与温度及压力无关，而热膨胀等于零．这种效应来自原子间位移的

非谐(高于二次的)项. 为了对非谐效应有所了解，从光谱数据可推导出弹性常数对原子间距的依赖关系，从而不仅可以估计出弹性常数，而且也能估计出其温度和压力的微商.

大多数氧化物的抗拉刚度系数大约为 2Mbar(1Mbar = 10^{12}dyn/cm^2). 切变系数大约只有它的 20%. 只有在几种不寻常的材料(例如副黄碲矿)中，切变波才传播得比纵向波快. 图 7.3 示出一种简单的弹簧模型，为刚度系数的大小及其各向异性提供了物理上的解释. 结晶固体可直观地看成由许多弹簧连接起来的质量块. 设弹簧的长度为 l，力常数为 k. 假定在单位截面积上有 n/A 个弹簧，而所有的弹簧都是等同的，则外加力 F 与恢复力相反，

$$F=\sigma A=nku=cA(u/l) \tag{7.1}$$

式中 u 为弹簧位移，产生一个应变 u/l. 解式(7.1)的刚度系数得 $c=(n/A)kl$. 这时从晶体结构可以估算出 n, l 和 A，不过 k 却不行. 力常数的测定方法在后一段落叙述. k 的典型值，弯曲力常数为 0.1—1.0 md/Å，拉伸力常数为 1—10 md/Å. 两种类型的形变在固体中都起作用. 例如，当 SiO_4 四面体受到应力时，拉伸和弯曲两种情况都出现. Si—O 的力常数是十分典型的[12]，其拉伸力常数为 4—

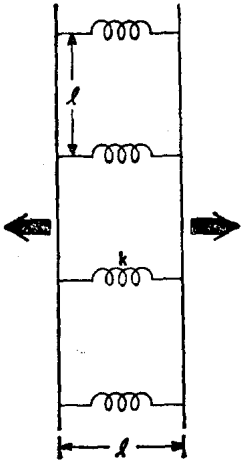


图 7.3 弹性晶体的力学模拟. 在拉力 F 作用下的等距离间隔的等同弹簧，其力常数为 k，长度为 l. 弹性刚度系数为 k/l

5 md/Å；弯曲力常数为 0.6—0.9 md/Å；而含 Al 的却小了 10—20%[13]. 为了确定式(7.1)中所用的正确的力常数，要求进行仔细的分析. 不过，所有原子的力常数都未曾根据光谱数据作过测定. 把 k 的平均值～1 md/Å 代入式(7.1)中，可得到正确大小的弹性刚度系数. 设 l～3Å，$\frac{n}{A}$～$1/l^2$～0.1Å^{-2}，得到 c～3×10^{12} dyn/cm^2=3Mbar，与实验值相近.

根据第一节所述原理，利用原子间势能函数可估算出力常数. 处于平衡位置的原子，势能有一最低点，决定于键的吸引力和重叠的排斥力的平衡. 势能 $V(x)$ 是离开平衡位置的位移 x 的函数. 对于小的位移，V 正比于 x^2，恢复力

$$F=-\frac{dV}{dx}=-kx$$

这里 k 为力常数. 因此，k 由微商给出，$k=d^2V/dx^2$，在靠近 $x=0$ 处计算.

只有最简单的结构才知道其势能函数，这就使得用这种方法来测定力常数是不现实的. 一种较为合适的方法是从红外光谱获得 k. 石英在 9 与 20μ 之间呈现出几个强的吸收峰. 氧化铝和氧化镁的吸收峰也在同样的范围[14]. 更强的谱峰由阴离子和阳离子沿相反方向振动——所谓拉伸模式产生. 各种各样的弯曲和摇摆运动产生了低频红外光谱.

计算得到的不同模式的力常数数值接近 1 md/Å，如下列的计算所表明的. 考虑一个假设的双原子分子在靠近 10 μ 的红外波长有一个吸收，与氧化物的情况类似. 该分子可以直观地看作由一个弹簧连接的两个质量中心. 利用谐振子模型并解力常数 k，可得 $m(2\pi c/\lambda)^2$，这里 λ 是吸收波长，c 是光速，m 为折合质量. 就氧化物来说，m 大约是质子质量的 20

倍，给出拉伸力常数为 2 md/Å.

由红外振动光谱所推算出的力常数表[15]表明，典型值在 10^5dyn/cm(1md/Å)的数量级范围内. 图 7.4 中示出了拉伸力常数与原子间距的函数关系. 可以预期，力常数随键长的增加而减小，尽管奇怪的是，如此许多不同的键型竟然落在同一条线上. 一般说来，最强的键的力常数最大，因为当势阱形状类似时，深的势阱具有较大的二级微商. 因此，例如已经发现 C—C，C═C 和 C≡C 的力常数大约分别为5，10 和 16 md/Å. 对于弯曲运动，力常数在 0.1—0.8 md/Å 的范围. 弯曲力常数比拉伸力常数要小得多，因为当原子彼此移近时，重叠的排斥势起支配作用，增加了拉伸运动的力常数.

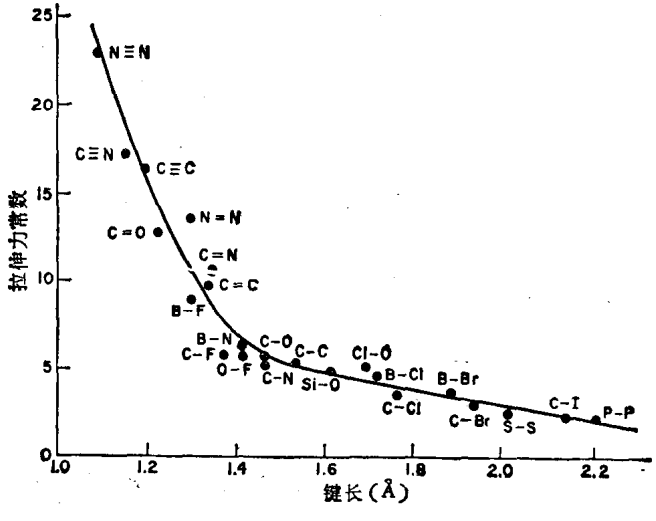


图 7.4 力常数与原子间距的关系(拉伸力常数引自 Wilson 等人的文献[15]，原子间距引自 Sutton的文献[16])

在晶体中，切变刚度大约比抗张刚度小五倍．这一差别的原因在于力常数，因为切变一般包含弯曲运动，而伸张作用则包括键的拉伸．拉伸的力常数较大，而弹性刚度则与力常数成正比．

再回过来看看图 7.2 示出的刚度对原子间距的关系．显而易见，c_{11} 系数与键长成反比．从碱金属卤化物的数据可画出一条斜率为 -4 的直线，并可对这一观测作如下合理的说明[10]．两个电荷 q 和 q' 距离为 l 时的静电势能为 $V=q'q/l$．正如前面所述，力常数可从 V 的二级微商得到，于是 $k\propto 1/l^3$．应用弹簧模型，弹性刚度 $c=k/l$，因而正比于 $1/l^4$．注意这些数据是指 MgO 和 PbS，而其它的二价化合物数据则位于碱金属卤化物的线上方．这些化合物由于双倍电荷而使静电能量约大四倍，力常数和刚度系数也将大四倍．当所测得的刚度系数用价数修正时，这些点几乎都落在靠近单价晶体的线上．

刚度与 $1/l^4$ 之间的正比性在玻璃以及晶体中均如此．基于这一关系，Makashima 和 Mackenzie[17] 曾推导了一个方程来直接计算不同化学组成氧化物玻璃的 Young 模量，其结果与 30 多种玻璃的数据符合良好．所测量的模量范围从硼酸铅玻璃的 0.2Mbar 到含有近乎等同比例 SiO_2, Al_2O_3, MgO 和 BeO的玻璃的 1.5Mbar．

§7.3 弹性的各向异性

晶体结构与弹性性质之间的关系可用立方晶系的一些简单结构类型加以阐明．一般说来，立方晶体不是弹性各向异性的[18]．立方晶体中任意方向的联系应力与胁变的抗张刚度由下式给出：

$$c'_{11}=c_{11}-2(c_{11}-c_{12}-2c_{44})\,(a_1^2a_2^2+a_1^2a_3^2+a_2^2a_3^2) \qquad (7.2)$$

方程包括三个独立的刚度系数(c_{11}, c_{12}, c_{44})以及测量方向与三个立方轴之间的方向余弦(a_1, a_2, a_3).

c'_{11} 的各向异性可用各向异性因子 $A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$ 来讨论. 假定在所有方向上 $A=1$, $c'_{11}=c_{11}$, 则晶体是弹性各向同性的. 倘若 $A<1$, 则晶体沿立方体〈100〉棱是最刚性的, 而沿〈111〉体对角线刚性最小. 在立方晶系中, 诚然有三个等效的立方体棱和四个等效的体对角线. 当 $A>1$, 晶体沿[100]刚性小, 沿[111]刚性大. 其它方向的刚度系数通常是在[100]与[111]数值之间. 沿[110]测量的数值更接近于[111]的值, 而较不接近[100]的值, 因为[110]与[111]之间的角度比[110]与[100]之间的角度小10°.

表7.1列出了许多立方材料的弹性常数和各向异性因子. 注意表中把类似材料的各向异性因子收集在一起. 碱金属 Li, Na, K 的 A 值最大, 而 RbI 及其它具有岩盐结构的离子晶体的 A 值最小. 图7.5示出了这些材料中沿一些主要方向的原子成键情况. 在体心立方金属中, 与最近邻原子的成键沿[111]的体对角线方向; 在这些方向, 键形成了不中断的链. 在岩盐结构中, 键沿着单胞的[100]棱, 形成不中断的链.

试考虑张应力对这两种结构的效应. 当体心立方金属沿[111]拉伸时, 平行于该方向的链拉长, 但不发生弯曲. 因此, [111]方向的刚度系数预计是大的, 因为它只包含拉伸力常数. 把这一结果与沿[100]施加张应力的情况进行比较. 正如图7.5中所示, 体心立方金属中毗邻键在[100]方向取一种Z形路线. 当沿棱拉伸时, 键将旋转同时拉长. 这就造成了比[111]方向的刚度系数小, 因为弯曲运动的力常数一般比拉伸运动的力常数小. 表7.1中碱金属卤化物的各向异性因子大也可以据此作合理的解释.

表 7.1 许多立方晶体的弹性刚度系数和各向异性因子. 所包括的结构类型有体心立方(BCC), 面心立方(FCC), 金刚石(D), 岩盐(RS), 闪锌矿(ZB)和萤石(F)(数据取自 Chung 和 Buessem[18])

化合物	结构	c_{11}	c_{12}	c_{44}	A
Li	BCC	0.135	0.114	0.088	8.4
Na	BCC	0.074	0.062	0.042	7.2
K	BCC	0.037	0.031	0.019	6.7
Cu	FCC	1.68	1.21	0.76	3.2
Ag	FCC	1.24	0.94	0.46	3.0
Au	FCC	1.92	1.63	0.42	2.9
C	D	10.20	2.50	4.92	1.3
Si	D	1.66	0.64	0.80	1.6
Ge	D	1.30	0.49	0.67	1.7
LiF	RS	1.12	0.45	0.63	1.9
LiCl	RS	0.494	0.228	0.246	1.9
LiBr	RS	0.394	0.187	0.193	1.9
NaF	RS	0.970	0.244	0.281	0.77
NaCl	RS	0.485	0.125	0.127	0.71
NaBr	RS	0.397	0.106	0.099	0.68
KF	RS	0.656	0.146	0.125	0.49
KCl	RS	0.405	0.066	0.063	0.37
KBr	RS	0.346	0.056	0.052	0.36
RbF	RS	0.552	0.140	0.093	0.45
RbCl	RS	0.363	0.062	0.047	0.31
RbBr	RS	0.314	0.048	0.038	0.29
MgO	RS	2.96	0.95	1.56	1.55
PbS	RS	1.27	0.298	0.248	0.51
PbSe	RS	1.07	0.077	0.130	0.26
AlSb	ZB	0.89	0.44	0.42	1.8
InSb	ZB	0.83	0.45	0.40	2.1
GaSb	ZB	0.89	0.40	0.43	1.8
GaAs	ZB	1.19	0.60	0.59	2.0
ZnS	ZB	0.98	0.59	0.45	2.3
ZnSe	ZB	0.81	0.49	0.44	2.7
ZnTe	ZB	0.71	0.41	0.31	2.0
CdTe	ZB	0.54	0.37	0.20	2.4
CaF_2	F	1.64	0.47	0.34	0.6
SrF_2	F	1.24	0.43	0.31	0.8
BaF_2	F	0.90	0.41	0.25	1.0
PbF_2	F	0.89	0.49	0.25	1.2

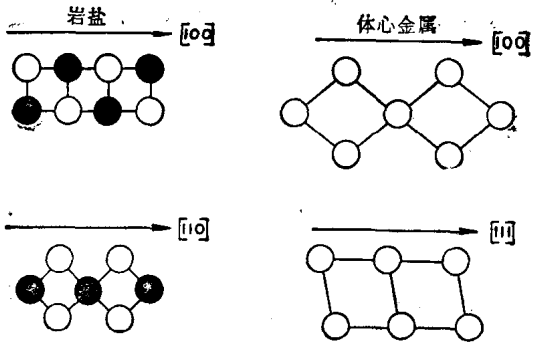


图 7.5 岩盐和体心立方金属沿一些重要方向的晶体结构. NaCl 中最近邻的键在〈100〉方向. 岩盐族晶体在这些方向一般硬度较大. 体心立方金属一般在平行于键的〈111〉方向刚度较大

碱金属卤化物的各向异性因子一般小于1, 这表明晶体沿立方体棱边刚度最大. 这也是与毗邻原子成键的方向. 当张应力平行于[100]方向时, 键拉长但不旋转. 张应力沿[110], [111]及其它方向施加时, 产生弯曲运动并拉长键. 由于弯曲一般比拉伸容易, 因此碱金属卤化物在 [100] 方向刚度最大. 其结果各向异性因子 A 通常小于 1. MgO 和锂盐是两种例外, 它们的 $A>1$. 其原因在图 7.6 中说明, 图中依离子半径的大小示出 MgO 与 KCl 结构的截面. 就阳离子小的如 Li^+ 和 Mg^{2+} 的岩盐结构来看, 阴离子彼此接触. 在这种情况下, 弯曲运动十分困难. 于是, 刚度系数沿[110]和[111]方向变得较大, 而 Mg^{2+} 和 Li^+ 盐的各向异性因子 A 增大. 在 KCl 中, Cl^- 阴离子彼此间不接触, 弯曲运动就较为容易了.

Weidner 和 Simmons[19]曾指出阴离子-阴离子力的重要性. 他们用双体中心力模型计算石英和一些碱金属卤化物的弹性时, 发现有必要把阴离子-阴离子的相互作用以及阳离子-阴离子力考虑进去. 阴离子间的力在决定压缩性方面尤

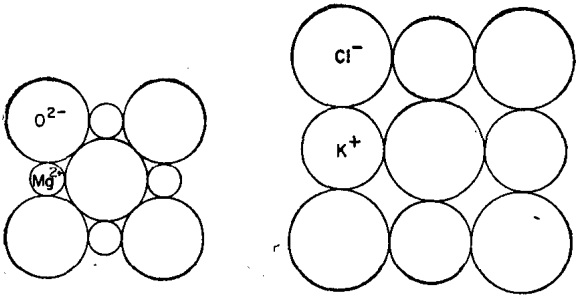


图 7.6　按离子半径大小绘出的 KCl 和 MgO 结构. MgO 中阴离子相互接触，而 KCl 中则没有接触. 氯化钾和大部分岩盐结构在〈100〉方向相对刚度小，因为会产生弯曲. 在 MgO 和锂的卤化物中却不会发生弯曲，因为阴离子彼此接触. 于是，这些晶体在〈110〉方向刚度较大

为重要，因为压力下离子间产生重叠.

其它结构类型的图样类似于体心立方和岩盐晶体. 在大多数材料中，成键方向倾向于刚度较大. 在 Cu, Ag 及其它面心立方的金属中，成键沿面对角线的方向. 面心立方金属在所有[110]方向上含有毗邻键组成的线性链. 因此，预计在这些方向刚度较大. 由于[110]方向更靠近[111]，而较不靠近[100]，各向异性因子预计会超过 1. 这与表 7.1 中列出的观察值是符合的.

这种情况在其它一些简单的结构中没有如此明确，因为成键不是排成线性链的. 在金刚石、闪锌矿和萤石结构中，成键沿[111]的方向，但不是不中断连接的. 因此，沿[111]的张肋变就会涉及弯曲和拉伸. 无怪乎，这些晶体的各向异性因子通常接近于 1，如同在各向同性材料中所预期的那样.

大多数氧化物不是立方的，其晶体结构比以上讨论的要复杂得多. 不过，在 c_{11}, c_{22} 和 c_{33}，即沿主轴的抗张刚度系数

方面却存在某些规律性. 表 7.2 中列出的硅酸盐矿物的刚度系数说明了在弹性各向异性与结构类型之间存在着一定的关系[20]. 所有的硅酸盐都含有(SiO_4)四面体, 根据这些四面体是如何连接一起的, 可以把它们分类为骨架状、层状、链状或环状的硅酸盐.

表 7.2 纵向的刚度常数(单位: Mbar)[1]

骨架状硅酸盐		
α石英	SiO_2	$c_{11}=c_{22}=0.9$, $c_{33}=1.1$
石英玻璃	SiO_2	$c_{11}=c_{22}=c_{33}=0.8$
单链硅酸盐(辉石)		
霓石	$NaFeSi_2O_6$	$c_{11}=1.9$, $c_{22}=1.8$, $c_{33}=2.3$
辉石	$(CaMgFe)SiO_3$	$c_{11}=1.8$, $c_{22}=1.5$, $c_{33}=2.2$
透辉石	$CaMgSi_2O_6$	$c_{11}=2.0$, $c_{22}=1.8$, $c_{33}=2.4$
双链硅酸盐(闪石)		
角闪石	$(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe, Al)_5(Si, Al)_8O_{22}(OH)_2$	$c_{11}=1.2$, $c_{22}=1.8$, $c_{33}=2.0$
环状硅酸盐		
绿柱石	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	$c_{11}=c_{22}=3.1$, $c_{33}=2.8$
电气石	$(Na, Ca)(Li, Mg, Al)_3(Al, Fe, Mn)_6(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$	$c_{11}=c_{22}=2.7$, $c_{33}=1.6$
层状硅酸盐		
黑云母	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$c_{11}=c_{22}=1.9$, $c_{33}=0.5$
白云母	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$c_{11}=c_{22}=1.8$, $c_{33}=0.6$
金云母	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$c_{11}=c_{22}=1.8$, $c_{33}=0.5$

在骨架状硅酸盐(如石英和石英玻璃)中, 四面体组成了三维网络. 由于成键是接近各向同性的, 因此不存在解理面, 而硬度或弹性的各向异性也很小. 试比较表 7.2 中列出的纵向弹性模数. 用密度(石英的 $\rho=2.65 g/cm^3$; 石英玻璃的 $\rho=2.2 g/cm^3$)修正后, 这两种 SiO_2 形式的刚度常数似乎一致, 证

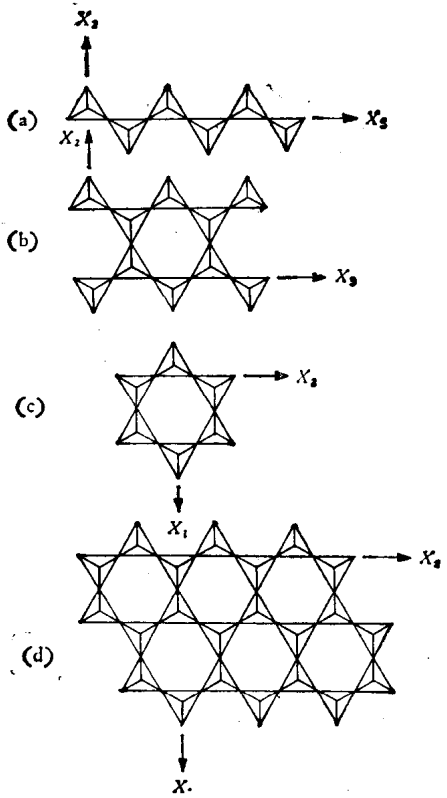


图 7.7　硅酸盐中 SiO_4 四面体的排列

(a) 单链硅酸盐　(b) 双链硅酸盐

(c) 环状硅酸盐　(d) 层状硅酸盐

实了体积弹性模量与体积之间的关系[9].

链状硅酸盐中晶体结构的影响变得较为明显. 辉石包含 SiO_3 单链，而闪石则包含 Si_4O_{11} 双链，如图 7.7 中所示. 表 7.2 中的弹性系数是参照图 7.7 中箭号所指明的方向测量的. 沿链状方向的成键较强，引起明显的解理. 也曾预计晶体在这一方向刚度更大，导致模量较大. 实验证实了这一假设；在辉石和闪石中，平行于链的刚度(c_{33})最大. 也注意到角

闪石中 c_{22} 显著增大，很可能是因为在这一方向链的宽度增加了.

绿柱石和电气石是两种环状硅酸盐，在刚度与结构之间也呈现出类似的关系. 两种均含有 Si_6O_{18} 环，如图 7.7 所示. 预计在环的平面上，成键较强，因而刚度较大. 于是，c_{33} 应当比 c_{11} 和 c_{22} 小，如所观察到的那样. 绿柱石由于连接环间的 Be—O 键和 Al—O 键强，因此不是十分各向异性的.

Si_6O_{18} 环彼此连接时，形成了云母中所见到的四面体层. 层状硅酸盐中，解理和刚度各向异性变得十分明显，这时 c_{11} 和 c_{22} 比 c_{33} 大三倍. 这是观察到的最大的弹性各向异性，其原因在后面说明.

上一节所阐述的力学模拟方法也可用来说明硅酸盐. 用来描述矿物中弹性各向异性的模拟方法，是一种用两个力学弹簧来代表原子成键，其力常数分别为 k 和 K. 为了阐明含有强键和弱键的固体的弹性，可以考虑图 7.8 中示出的弹簧系统. 当强的弹簧和弱的弹簧串联连接时，大部分的弹性能量储存在弱弹簧中，而在并联连接时，强弹簧却存储了大部分的能量. 设 K 和 k 分别表示串联和并联排列的两种键的力常数，如图 7.8 所示. 该图是云母中成键的示意表示. 在白云母中，当张应力垂直作用于片上时，Si—O 和 K—O 键处于串联连接，而当外力沿着平面施加时，则是并联连接. 在辉石中，并联连接相当于沿硅酸盐链的测量；而串联连接则相当于两个相互垂直方向的测量.

分析串联排列下外加张力 F，得到

$$F=\sigma A_s=n_sKu_K+n_sku_k=c_sA_su_s/l_s$$

这里 σ 是作用在含有 n_s 链的截面积为 A_s 的表面上的应力，u_s/l_s 是在串联(s)连接时得到的胁变，其整个刚度为 c_s. 弹簧的位移为 u_K 和 u_k，其力常数为 K 和 k. 同样的力作用于并

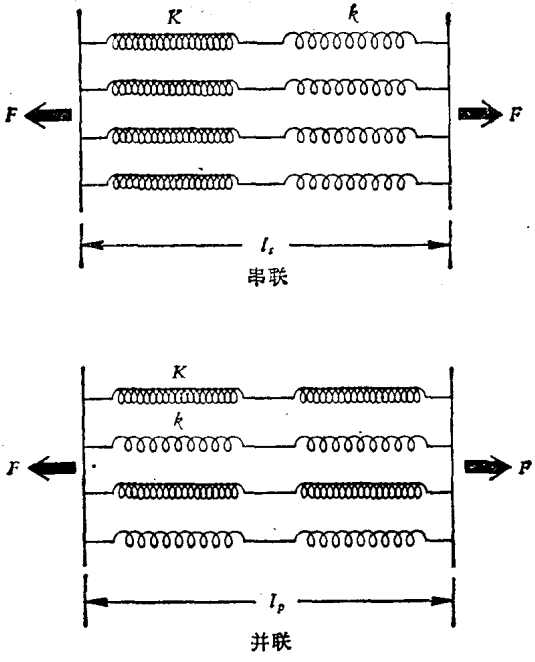


图 7.8　用来代表原子成键的弹簧串联和并联连接(强键的力常数 K 大,而弱键很容易拉伸,因为力常数 k 较小)

联连接上得到一个类似的式子,

$$F=\sigma A_p=n_pKu_K+n_pku_k=c_pA_pu_p/l_p$$

就串联连接的情况来看,两根弹簧受到同样的力,因此,其恢复力相等,$u_KK=u_kk$. 总的位移 $u_s=u_k+u_K$,给出

$$u_k=u_s/(1+k/K)\quad 和\quad u_K=u_s/(1+K/k)$$

于是

$$c_s=\frac{n_sl_s}{A_s}\left(\frac{2kK}{k+K}\right)\tag{7.3}$$

解并联连接链的系统时,不同弹簧的位移显然是相等的,于是 $u_p=2u_k=2u_K$. 代入力的方程得到弹性常数

$$c_p = \frac{n_p l_p}{A_p}\left(\frac{k+K}{2}\right) \tag{7.4}$$

注意 c_s 和 c_p 是不等的，即便所有的弹簧是等同的($k=K$)．弹性系数取决于键长 l 以及不同方向上单位面积的链的数目．

为了评价强的和弱的键对弹性常数的影响，假定几何因子大体相等，于是 $n_p l_p/A_p = n_s l_s/A_s$，给出比值

$$c_s/c_p = 4kK/(k+K)^2$$

图 7.9 中示出了 c_s/c_p 的量与 K/k 的函数关系，来说明混合键的影响．当 $K/k=1$，所有的键具有同样的力常数，弹性常数不论对串联和并联连接显然都是一样的，于是 $c_s/c_p=1$．在另一个极端，当 $K/k=\infty$，$c_s/c_p \to 0$，不过趋近于零的过程十分缓慢．当 $K/k=2$，$c_s=0.9c_p$，即便 $K/k=10$，$c_s=0.3c_p$．鉴于不同化学键的力常数彼此间都在一个数量级之内，预期最大的弹性各向异性约为 3:1，如白云母中所观察到的情况(见表 7.2)，在所有的情况下，正如实验中所观察到的，$c_p > c_s$．

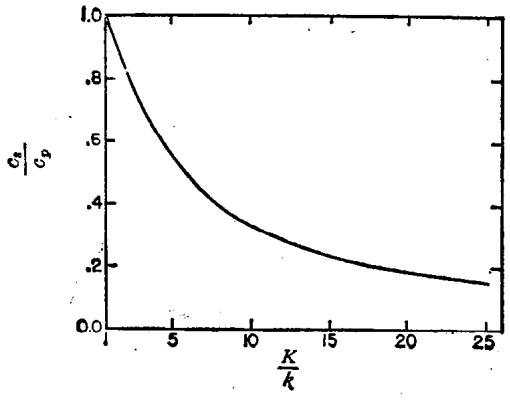


图 7.9　串联和并联连接的刚度各向异性与弹簧常数比 (K/k) 的函数关系(当 $K \gg k$ 时，串联连接的刚度很小)

§7.4 弹性刚度与压力的依赖关系

矿物中弹性系数的压力微商决定了深入地层中地震波速度的变化，它同时也是开始相变的明显标志．四种氧化物的弹性刚度系数及其压力微商列于表 7.3.

表 7.3 四种氧化物的弹性刚度及其初始压力微商的比较

（绝热刚度 c_{ij} 是以 Mbar 为单位，压力微商 $\partial c_{ij}/\partial P$ 是无量纲的）

ij	绿柱石[21]		石英[22]		刚玉[23]		镁橄榄石[24]	
	c_{ij}	$\partial c_{ij}/\partial P$	c_{ij}	$\partial c_{ij}/\partial P$	c_{ij}	$\partial c_{ij}/\partial P$	c_{ij}	$\partial c_{ij}/\partial P$
11	3.09	4.5	0.87	3.3	4.98	6.2	3.29	8.3
22	3.09	4.5	0.87	3.3	4.98	6.2	2.01	5.9
33	2.83	3.4	1.06	10.8	5.02	5.0	2.36	6.2
44	0.66	−0.2	0.58	2.7	1.47	2.2	0.67	2.1
55	0.66	−0.2	0.58	2.7	1.47	2.2	0.81	1.7
66	0.90	0.3	0.40	−2.7	1.68	1.5	0.81	2.3
12	1.29	3.9	0.07	8.7	1.63	3.3	0.07	4.3
13	1.19	3.3	0.12	6.0	1.17	3.7	0.07	4.2
23	1.19	3.3	0.12	6.0	1.17	3.7	0.07	3.5
14	0	0	−0.18	1.9	−0.23	0.1	0	0

用上述的弹簧模型可以合理地解释三种观察到的事实：(1) 压力微商都在约 1—10Mbar/Mbar(无量纲)；(2) 大的刚度通常比小的刚度呈示较大的压力微商：如果 $c_{11}>c_{22}$，则 $(\partial c_{11}/\partial P)>(\partial c_{22}/\partial P)$；(3) 在密堆积结构中，刚度的压力微商是正的，而在敞形结构中，有时是负的．石英与绿柱石均有一负的微商，而密堆积的刚玉和镁橄榄石结构却没有．

为了估计弹性刚度与压力的依赖关系，同样又设这一近似 $n/A\sim 1/l^2$，则 $c=(n/A)kl=k/l$，及

$$(dc/dP)=(1/l)(dk/dP)-(k/l^2)(dl/dP)$$

假定是一种各向同性的固体，$dP=-(dl)(c/l)$，于是

$$\frac{dc}{dP}=-\frac{1}{c}\frac{dk}{dl}+\frac{k}{lc} \tag{7.5}$$

检查 k 值如何随原子间距的变化可得到 dk/dl 的粗略数值. 短的强键比长键刚度更大. Si—O 键的刚度比 Al—O 键的刚度约大10%，键长也短约10%. 因此，dk/dl 粗略为--2md/Å^2. 把该值代入式 (7.5) 同时 $c=3\times10^{12}$dyn/cm^2, $k=1$md/Å, $l=3$ Å，得到 $dc/dP\sim-5$(无量纲)，处于正确的数量级内.

为了说明第二种观察的事实，考虑图 7.10 中的各向异性结构. 该结构在 X_1 方向含有紧密成键的原子，而在 X_2 方向则是很松的成键. 根据前面说过的理由 $c_{11}>c_{22}$. 现在来考虑一下其压力微商. 从式 (7.1) 可见，刚度随压力变化与单位面积链数 n/A 的变化、其重复距离 l 以及键的刚度 k 有关

$$\frac{dc}{dP}=lk\frac{d(n/A)}{dP}+\frac{nk}{A}\frac{dl}{dP}+\frac{nl}{A}\frac{dk}{dP} \tag{7.6}$$

在压力下，该结构主要沿 X_2 方向压缩，因为该方向成键弱，产生了图 7.10 中夸张示出的形变.

就 X_1 方向来看，l_1 和 k_1 的变化很小，于是

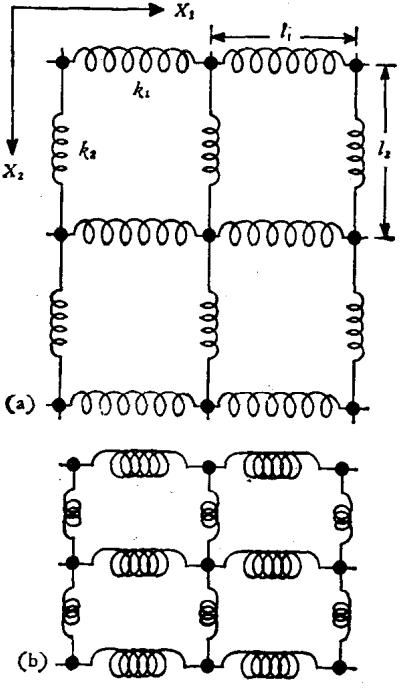


图 7.10 弹性系数与压力依赖关系的各向异性弹簧模型(示出 (a) 低压力下和 (b) 高压力下的构型)

$$(dc_{11}/dP) \sim l_1 k_1 d(n/A)/dP$$

单位面积的链数随压力增大迅速增加，因为 l_2的距离大大缩短，这就降低了 A，增大了 n/A．因此，c_{11} 随压力迅速增大．而对于 X_2 的方向，n/A 随压力很少变化，因为 l_1 几乎不变．于是 $dc_{22}/dP \approx (n/A)[k_2(dl_2/dP)+l_2(dk_2/dP)]$．长度与弹簧常数相互间成反比关系，使得弹簧常数的增加被长度的变化部分抵销．因此，c_{22} 不会随压力很快地增加．

压力依赖关系的第三个观察到的事实是，在敞形结构象绿柱石和石英中出现了负微商．当密堆积结构被压缩时，原子移动得更靠紧了，不过在敞形结构中就不一定是这样，这里可能出现转动．为了测定对弹性常数的效应，可考虑描述刚度与压力依赖关系的式(7.6)．这里新的特点在于刚度 k 与压力的依赖关系．例如，倘若考虑的是沿 X_1 方向的刚度，则 k_1 可能随 P 减小，因为高压下沿 X_1 的应力产生了一种弯曲，而不是一种拉伸运动．弯曲的刚度系数比起拉伸的刚度系数要小得多．于是，转动会导致切变刚度系数与压力出现负的依赖关系．

§7.5 弹性刚度与温度的依赖关系

大多数材料在加热时会变软，因此弹性刚度随温度的增高而减低．表 7.4 中列出了氧化物的一些有代表性的 dc/dT 值．刚度的分数变化 $(1/c)(dc/dT)$ 为 $-2\times10^{-4}/°C$ 的数量

表 7.4 若干氧化物弹性刚度的温度系数[1]

$[T_c=(1/c)(dc/dT)$，单位为 $10^{-4}/°C]$

MgO	$T_{c_{11}}=-2.3$	$T_{c_{44}}=-1.0$
$SrTiO_3$	$T_{c_{11}}=-2.6$	$T_{c_{44}}=-1.1$
α-SiO_2	$T_{c_{11}}=-0.5$	$T_{c_{33}}=-2.1$
	$T_{c_{44}}=-1.6$	$T_{c_{66}}=+1.6$

级．弹性系数与温度的依赖关系是一些地球物理学家感兴趣的问题，因为随着地层深度增加温度增高，但刚度却随压力增加，因此声波的传播速度随地球的深度而增加，不过这种增加一部分却为温度效应所抵销．弹性常数与温度的依赖关系在声延迟线以及压电振荡器和滤波器方面也十分重要．这些器件不希望延迟时间或共振频率的变化．

上述讨论的力学弹簧模型对弹性刚度与温度的依赖关系也提供了解释．为了估计 dc/dT 的大小，我们假定一种等同弹簧的各向同性模型，这里如前所述 $c=nlk/A\simeq k/l$．弹簧的力常数为 k，长度为 l．其温度微商为

$$\frac{dc}{dT}=\frac{d}{dT}\left(\frac{k}{l}\right)=\frac{1}{l}\frac{dk}{dT}-\frac{k}{l^2}\frac{dl}{dT} \tag{7.7}$$

第二项与线性热膨胀系数 $\alpha=(1/l)(dl/dT)$ 直接成正比．第一项取决于力常数随温度的变化．随着长度增加，化学键变弱，力常数变小．假定 k 的变化主要取决于 l 的话，那么 $(dk/dT)\simeq(dk/dl)(dl/dT)$，则刚度随温度的变化为

$$\frac{dc}{dT}=\alpha\frac{dk}{dl}-\frac{k}{l}\alpha \tag{7.8}$$

正如前一节中所示，$dk/dl\sim-2\mathrm{md/Å^2}$，$k\sim1\mathrm{md/Å}$，$l\sim3\,\mathrm{Å}$，$c\sim3\times10^{12}\,\mathrm{dyn/cm^2}$．氧化物的热膨胀系数大约为 $10^{-5}/^{\circ}\mathrm{C}$．

把这些值代入，得到一个分数变化

$$(1/c)(dc/dT)\sim10^{-4}/^{\circ}\mathrm{C}$$

在正确的数量级范围内．这一数值很小，不过却比热膨胀系数 α 大几倍．这一点很重要，因为热膨胀系数在延迟线和频率标准器件中起着决定性作用．因此，在寻找零温度系数上就要求材料具有不寻常的弹性性质．尤其重要的是，要寻找具有正的温度系数 $(1/c)(dc/dT)$ 的材料．下一节将讨论可能出现这种情况的条件．

§7.6 温度补偿材料

声表面波匹配的滤波器、编码器、译码器以及有关的信号处理器件都需要新型的温度补偿压电晶体[25]. 对它们的要求与对频率控制标准的要求十分类似,但不完全一样. 在两种情况下温度稳定性都很重要,但对于表面波器件,由于损耗高,大的压电偶合因子也是必不可少的. 这正是石英的主要缺点,它有许多温度补偿取向,但机电偶合参数却相当小,接近0.1.

因此,对于温度补偿器件,具有T_0异常值的材料就特别有意义. 石英就是这样一种材料,因为绕z轴的切变T_0是正的(见表7.4). α-石英与β-石英的结构(见图7.11)为这一行提供了解释. α-石英结构是β-石英部分变形派生的. 在高温下,SiO_4四面体旋转为一种敞形的、充分膨胀的结构,在

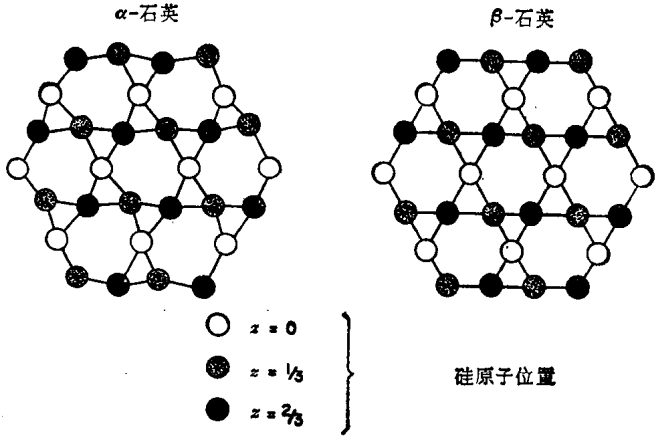


图7.11 低温和高温下石英的晶体结构. 随着温度降低,结构产生扭弯,导致热膨胀和弹性刚度的异常变化. 未示出氧原子的位置,但大致在硅原子的中间

573℃出现了位移，相变为β-石英结构．在室温下，由于四面体的转动，石英呈现出相当高的热膨胀速率．

支配热膨胀系数的结晶化学因素[26,27]，在许多方面类似于对弹性十分重要的那些因素．原子间的力强则热膨胀低，弹性柔量小；而原子间力弱则弹性柔量大．此外，象刚度系数那样，热膨胀系数还取决于键长的改变和角度的变化．具有异常热膨胀系数的材料通常在晶体结构中表现出转动运动．

石英的热膨胀系数在刚刚低于相变温度时甚至变得更大，随后当达到充分膨胀的结构，突然下降到接近于零．定量计算表明，热膨胀主要是由于四面体转动引起的．热运动对此只有较小的贡献[28]．$T_{c_{66}}$ 值的异常与转动效应有关．系数 c_{66} 把绕 z 轴的切变应力与绕同一个轴的切胁变联系起来——即从α-石英相变为β-石英时，四面体转动所涉及的同一类型运动．在室温下，Si—O—Si 键是十分弯曲的，但随着温度的增高，结构变得更加接近β-石英，这些键就变直了．试考虑力学应力对这种排列的影响．当弯曲键拉伸时，键转动同时变形（见图 7.12），产生了相当大的胁变．因此在室温下刚度相当小．当拉直的高温结构受到应力时，只有形变发生，

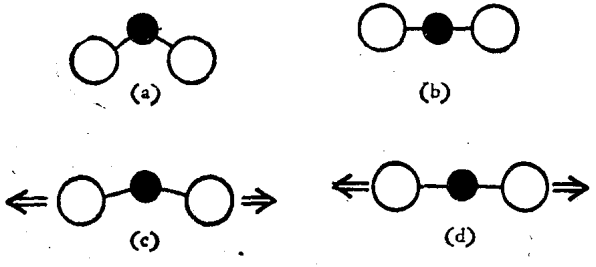


图 7.12　示出敞形晶体结构中正的 T_c 系数起因的模型．(a) 由弯键连接的三个原子，(b) 在高温下键变直．加上应力时，弯键既加长又转动，如(c)所示．当直键加上应力时，只出现加长的情况(d)．在长度整个变化方面，(c)比(d)变化大，因此低温结构更富有柔性

因为结构不允许出现转动. 其结果胁变较小，而刚度随温度增加. T_c 的正值可能与这种方式的转动效应有关.

在前一节中，用力学弹簧模型描述了弹性刚度 c 的温度系数. 证明

$$T_c = (1/c)(dc/dT) = (1/lc)(dk/dT) - (k/l^2c)(dl/dT)$$

在该方程中，l 为弹簧长度，k 为弹簧常数. 就大多数材料而言，T_c 取决于右边的第一项，即由弹簧常数随温度改变而产生的项. 第二项来自热膨胀，通常很小. 弹簧常数由于热振动一般随温度而减低，于是 dk/dT 一般是负的，T_c 亦是负的.

当转动出现的时候，情况就不一定是这样，因为转动的弹簧常数比起拉伸的弹簧常数要小. 就 Si—O 键来看，拉伸常数大约是 5md/Å，而弯曲弹簧常数却小于 1md/Å. 键扭曲时，在应力下既出现拉伸也出现弯曲. 其有效的力常数比高温下只发生拉伸情况的力常数小. 这时 dk/dT 是正的，如同 T_c 的情况，因为随着温度增高，力常数改变了性质.

在寻找正温度系数的新型材料时，人们着眼于那些会出现可观转动的敞形结构. 这种结构的配位数通常很小，氧只与 1，2 或 3 个近邻原子成键. 在骨架状铝硅酸盐（例如长石和沸石）中，氧与 Si^{4+} 或 Al^{3+} 形成两个强键. 白榴石、钠长石、方英石及其它矿物呈现出类似于石英的折皱转变[29]，预计会出现异常的弹性常数. 相变是产生正的 T_c 值的第二种原因，因为转动有时会导致结构的改变.

密堆积结构通常不容易产生转动运动，虽然也有一些例外. $SrTiO_3$ 在靠近 110K 有明显的转动相变，其结果产生异常的弹性行为. 在室温下，钛酸锶具有理想的立方钙钛矿型结构（见图 7.13），其 TiO_6 八面体由直链连接. 弹性常数的温度系数十分正常（见表 7.4）. 但在低于 150K 时，切变系数 c_{44} 迅速下降，产生大的正温度系数[30]. 中子散射实验表明[31]，

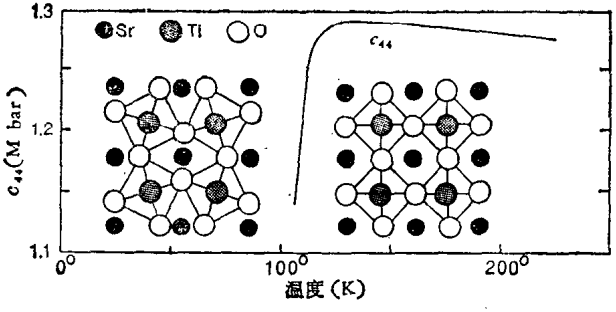


图 7.13 $SrTiO_3$ 中 c_{44} 的温度依赖关系(高温和低温下的晶体结构表明,在 110K 相变时出现了转动)

TiO_6 八面体在这一温度范围经受大的热振动,即所谓的软模行为. 在 110K 相变点,随着软模压缩形成一种畸变的钙钛矿型结构,对称性从立方晶系变成四方晶系(见图7.13). 八面体交替地顺时针和反时针方向转动,产生了低温结构下扭曲的 Ti—O—Ti 链.

§7.7 表面波材料

基于弹性表面波的新工艺导致了研制出结构紧凑、价格低廉的信号处理元件. 表面波工艺已用于延迟线、滤波器以及许多更精密的器件. 其大小和重量可节省达 10^5,即光速与声速的比值. 例如,1cm 的声学通道使信号延迟了几个微秒——等效于 1km 同轴电缆或波导的传输. 表面波常可用作信号处理,它比起体相波来有着明显的优点. 在 1GHz 的范围,表面波的波长为几微米,使得微型线路有了实际的可能性. 表面波还可以聚焦,分频、检测及混频,并能与集成电路技术相匹配.

沿晶体表面传播的 Rayleigh 波在表面上产生一个点,来描述具有垂直方向和水平方向振幅的转动椭圆,类似于池塘

的涟漪．大部分能量是限制在一个波长厚度的表面层．提高频率会使功率密度增加，信号增大．

在 Rayleigh 表面波器件中，叉指式换能器会把电磁波信号转变为弹性表面波．Rayleigh 波的位移振幅随厚度呈指数减低，并限制在表面的一个声波波长范围内．在 10^3MHz，声波波长约为 4μ．叉指式换能器由沉积在压电晶体基质上有半波间隔的金属薄膜栅片组成．电极图样用与平面集成电路所用的同样光刻过程作成．加在栅片上的电压脉冲产生了一个沿着表面传播的局部力学脉变．

为了获得低的插入损耗和宽的带宽，要求压电偶合系数高的材料．铌酸锂、钽酸锂和锗酸铋比石英具有更大的压电常数，但对于信号处理却要求零温度系数骤变．对于温度补偿来说，需要至少一种弹性刚度常数的正温度系数．迄今只有石英和二氧化碲具有供表面波应用的温度补偿骤变，而且也不是强压电性的．

纯 Rayleigh 波是非色散性的，在所有频率下以同样速度传播．这对于减少信号畸变是一种优点，但是滤波器和脉冲压缩延迟线却要求色散．把表面层沉积在基质上可以控制色散．低频下 Rayleigh 波深透入体相中，使得速度由基质决定，而在较高频率下，波在较靠近表面处传播，直到集中在表面层内为止．于是，速度就顺利地从基质的速度变成表面的速度．把硬的表面沉积在软的基质上会造成一种“上快下慢”的速度组合．用机械方法作软的沉积会造成相反的色散特性．在许多实验中曾采用把硅沉积在蓝宝石基质上．借助“剪裁”表面沉积层的厚度和组分，可以逐点地改变色散．

在选择一种表面波滤波器用的基质材料时，使换能器基质所产生的电场与声表面波之间的偶合最大是很重要的．偶合系数取决于传播的方向，也取决于压电基质的性质．单晶

基质比压电陶瓷好，因为前者的均匀性好且无老化效应．大多数压电陶瓷略有多孔性，使得它难以沉积微型的电极图样．另外，表面也必须适合于光刻．

基质的介电常数决定了器件的阻抗；介电常数低以保持相当高的阻抗是很重要的．对于窄带滤波器，必须消除波的速度随温度的变化，通过使基质适当地取向，有时可以做到这一点．在各向异性材料中，一般选取能量流与波前成垂直的方向来加工是较为合适的．

§7.8 分子的几何形状和分子的柔性

某些塑料呈刚性；有一些却呈柔性．化学结构对分子柔性的影响可用线型高聚物聚乙烯和聚异丁烯说明[82]．聚乙烯是一种硬的结晶塑料，而聚异丁烯则是一种无定形的柔软的似橡胶材料．只有在拉伸时，它才给出晶体的 X 射线衍射图．

线型高聚物要排成一种规则的晶体结构，链本身必须取一种排列方式使得上述有可能办到．就聚乙烯而言，这样一种排列不仅是可能的，而且在热力学上是有利的．聚乙烯的结构分析表明，链呈延伸的或线性的排列(见图 7.14)．处在这种形式，链很容易堆积起来以结晶所要求的规则排列．在液态时，聚乙烯也含有许多弯曲的键．

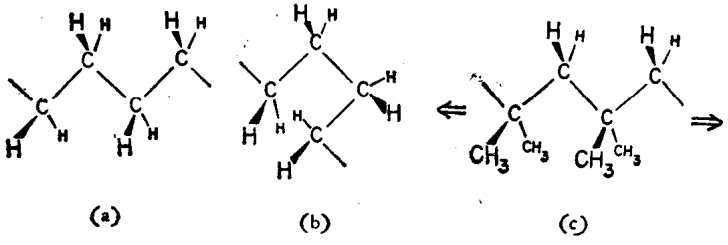


图 7.14 聚乙烯的延伸的(a)和弯曲的(b)构型，它是一种相当刚硬的结晶塑料．类橡胶的聚异丁烯的延伸构型只有在应力下才稳定，如(c)所示

聚异丁烯的延伸构造也示于图 7.14. 骨架中隔一的碳原子是与甲基成键，而不是象在聚乙烯中那样与氢成键. 隔一的碳原子之间的距离为 2.54 Å. 以氢原子为侧基时，van der Waals 半径的总和为 2.4Å，留有足够的空间，解释了为什么聚乙烯中延伸构造是稳定的. 然而，毗邻甲基分子的 van der Waals 半径总和约为 4.0Å，比延伸位置时碳原子之间的距离大得多. 所以在聚异丁烯中，由于空间的压缩，延伸形式是不稳定的，同时分子更倾向于取一种无规的卷曲构型，这种构型不适合于晶体的周期性排列.

当聚异丁烯被拉伸时，链沿着应力的方向伸展. 不过，这些链不能象聚乙烯那样充分伸展，而是取一种近乎伸展的构型，这时毗邻的甲基交错堆积，使排斥力最小. 这样，每一个单元相对于它的毗邻来说是扭曲的，聚异丁烯的甲基形成了一个绕着受到应力的高聚物分子轴的螺旋. 应力一旦消除，聚异丁烯就恢复到它原来未受应力时的长度及其无规的卷曲几何形状. 在室温下，非挠性的结晶态只有在应力下才是稳定的.

无机链结构有时表现出热转变，类似于有机高聚物的情况. 玻璃在低温下形成并在熔化前高于玻璃相变温度时变得象橡胶. 无机高聚物优于相应的有机高聚物在于前者抗氧化和不化学降解.

玻璃和晶体矿物中硅酸盐链交联得太强，因而无柔性. 硅酸盐一般很脆、熔点高，而不是呈现出类橡胶的弹性行为. 对线型链和非离子取代基团的无机高聚物的基本要求是能在很宽的温度范围内具有柔性. 从下面一些元素如 B, Si, Ge, Sn, N, P, As, Sb, O, S, Se 和 Te 可以设计出共价键的骨架.

首批无机高聚物之一是硫. 熔融硫在水中骤冷产生了类

橡胶的高聚物构式，接着缓慢回复到含有 S_8 环的结晶构式．硅酮高聚物比硫更实用．聚二甲基硅氧烷是一种最广泛使用的硅酮，它由 —Si—O—Si—O— 骨架，每个硅原子附有两个 CH_3 基团所组成．比较硅酮与辉石链状硅酸盐可以看出，甲基取代了每个 SiO_4 四面体上的两个侧基氧离子，保持了中心链的不断开．硅酮由一种环状化合物（即八甲基环四硅氧烷）制备．在酸或碱存在下，把环状化合物加热到 100°C 以上可制得含有高达 30,000 个—Si—O—单元的高聚物．通过使该高聚物的链交联，并防止彼此滑移，就可制得硅酮橡胶．硅酮橡胶的温度范围从 −60°C 至 250°C，是已知最有柔性的分子之一．这一高柔性的原因在于侧基上没有电荷，以及如下的这一事实，即侧基是附在间隔的骨架原子上，这就使得在弯曲时侧基之间空间位阻较小．硅酮也是有用的表面涂料，同时由于它斥水而在生物医学上也十分有用．

高于 250°C，硅氧烷的链断裂，组成了环．双链硅酮的梯形化合物较为稳定，不过柔性较差．聚二氯氮磷 ($NPCl_2$) 是另一种值得注意的人造橡胶，其力学性质优于天然橡胶．

无机高聚物的发展还刚方兴未艾，更多的元素以及成千上百种的组合仍有待人们发掘[33]．

§7.9 硬　　度

1822 年，奥地利的矿物学家 Mohs 曾提出了一种硬度标度，这种标度已持续使用 150 多年了．其硬度标准如下：(1)滑石 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$，(2)石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，(3)方解石 $CaCO_3$，(4)萤石 CaF_2，(5)磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3F$，(6)长石 $KAlSi_3O_8$，(7) 石英 SiO_2，(8) 黄玉 $Al_2SiO_4F_2$，(9) 刚玉 Al_2O_3，(10)金刚石 C．该硬度定义为抗刻划的能力，即较软的矿物可以用标度中较高一级硬度的矿物来刻划．在矿物学

中，相对硬度是一种很有用的判断标准，在工程上也很重要，尽管这种测试在性质上是经验性的．压痕测试（Brinell 或 Vickers 法）比起刻划测试来要更定量些．

键的强度与硬度有着密切的关系．van der Waals 固体是很软的．在滑石中，镁硅酸盐层在二维方向成键很强，但在层间却不存在强的共价键、离子键，甚至连氢键也没有．因此滑石比其它硅酸盐要软得多．

分子固体总是很软的，其 Mohs 硬度很少超过 3．氢键固体也是一样．只有在象甘氨酸或乳糖这样一些氢键数异常多的晶体中，硬度才超过 3[34]．在水合盐中，硬度随含水量的增加而下降：无水石膏（$CaSO_4$）比石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）硬；硫酸镁石（$MgSO_4 \cdot H_2O$）比泻盐（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）硬．

离子晶体比分子晶体硬，但却比具有三维共价键的固体如金刚石与 SiC 软．离子固体表现出晶格能与硬度之间的协同变化，因此，在同系盐中，硬度随着电荷的增加以及离子半径的减小而增大[35]．

从结晶化学的参数来看，硬度随堆积密度和价数而增加，随离子的增大而减小．离子大小与价数的相互关系从方解石结构的同构化合物中可得到说明．菱镁矿（$MgCO_3$）的 Mohs 硬度为 4.5，对比起来方解石（$CaCO_3$）的 Mohs 硬度只为 3，表明了硬度如何随离子半径的增加而减小．Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的半径分别为 0.72 和 1.00Å．钠硝石（$NaNO_3$）也具有方解石的结构，Na^+ 的半径（1.02Å）也与 Ca^{2+} 的半径大体相等，可是钠硝石（Mohs 硬度 2）却比方解石软，因为价数减少了．这些材料中离子键的强度决定了硬度，因为在碳酸盐和硝酸盐基团中，离子键比共价键弱．键强和硬度与价数成正比，但与原子间距成反比．

硬度随堆积密度而增加．比较一下同质多晶型，霰石比

方解石更致密,因而也更硬;石英比鳞石英既致密也更硬. 在其它因素相同的情况下, 硬度取决于单位体积中键的数目. 骨架状硅酸盐的硬度范围为沸石在 4 或 5 之间,长石为 6, 石英为 7. 密度也以同样的次序增加, 沸石为 2.2, 正长石为 2.56, 石英为 2.65g/cm^3. 石英玻璃的硬度为 5, 密度为 2.3.

Mohs 标度中没有列出金属, 但其硬度范围从小于 1—7. 硬度随价数而增加: 碱金属极软(~0.5), 碱土金属约为 2, 铝为 2.5, 过渡金属 4—7. 铜、铅及其它过渡金属后的金属硬度较低 (1—3). 一般说来, 金属的硬度范围与离子晶体的大约一样, 表明了两者的键强度大体相等.

碳化物、硼化物和氮化物具有强的共价键, 因而硬度大. 立方氮化硼(BN)、碳化硼 (B_4C) 和碳化硅 (SiC) 是优良的磨料, 其硬度超过氧化铝. 把碳加到铁中会大大增强硬度.

各向异性材料例如石墨或辉钼矿常常是熔点高但硬度低, 似乎违背了硬度与晶格能之间的正比关系. 其原因在于象硬度和解理这样一些力学性质是取决于最弱的键, 而熔点和化学反应性则取决于最强的键.

硬度随温度的升高而降低. 就软的材料而言, 温度每升高 20—100°, 硬度大约降低了 1 级.

§7.10 研磨和抛光

硬度的各向异性在决定研磨速率方面是很重要的. 这一性质工艺上十分重要, 不过要定量地下定义却不容易, 因为研磨速率取决于研磨的速度、磨料的性质以及所涉及的力. 尽管如此, 仍然有可能讨论一下不同晶面的相对的研磨速率, 并从晶体化学的角度对其大小的量作定性的阐释.

金刚石的研磨速率(见表 7.5) 对于宝石工匠来说有着很

大的意义，因为金刚石的某些面可比其它一些面磨光快得多．不仅面是重要的，研磨运动的方向也很重要．不同的研磨速率也与表面的粗糙度有关，较粗糙的表面产生较大的摩擦力，因而要求较快的研磨速率[36]．图 7.15 中示出的金刚石(111)，(110)和(100)表面并不是一样平滑的．

表 7.5　沿一些方向抛光不同面时，使金刚石晶体磨掉一定厚度所需的相对研磨时间

面	方向	时间
(111)	任意	$>10^3$
(100)	[010]	3
(100)	[011]	22
(110)	[001]	1
(110)	[$\bar{1}$10]	51

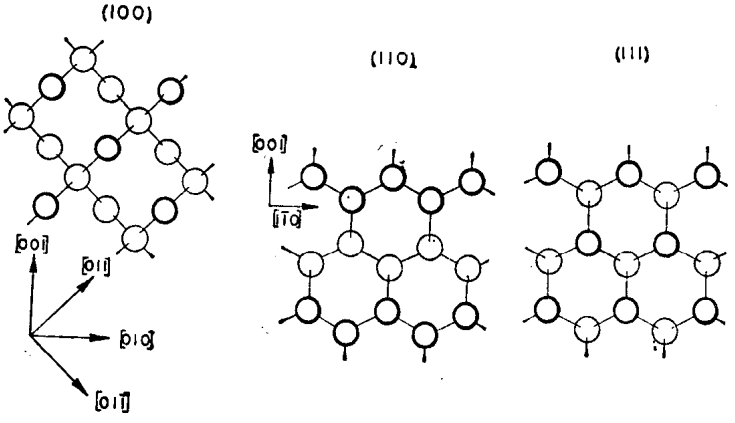


图 7.15　标有研磨方向的金刚石的三个主要面．上表面的碳原子用粗圆圈表示，较低层的用细圆圈表示

金刚石的八面体 (111) 面特别难以抛光．该表面十分平滑且成键强．每个表面原子由三个键牢固地键合在那里．参阅图 7.15 可见，(110)面有平行于[$\bar{1}$10]的沟漕，即该面上慢

速研磨方向. 在垂直的[001]方向,由于沿垂直于沟槽的方向横过晶体时表面的粗糙度较大,抛光可以进行得更快. 对于(100)面来说,沿[010]和[001]方向运动,抛光速率最大. 这一方向与平行于[011]或[0$\bar{1}$1]的沟槽的角度为45°,在这一方向通常有着表面粗糙度.

鉴于 Si 和 Ge 与金刚石同构,因此晶体的取向在半导体加工中十分重要[37]. 在强键合的(111)面上刻划比在(100)面上更为困难;蚀刻速率也不一样. 例如,定向的 Si 片在 5% HCl 中,1200°C 及 H_2 气氛下的蒸气蚀刻速率,(110)和(100)面要比(111)面快一倍. 使用其它的蚀刻剂,该比率可达到 50:1,一种用来发展绝缘沟道的工艺. 硅的外延沉积速率也与方向有关.

Webster 字典曾把抛光定义为"通常用摩擦的方法使物体变得平滑和光亮". 摩擦对表面有两个效应,即磨蚀和加热. 抛光的磨蚀理论很早以前就由 Newton 在 1668 年所写的《光学原理》(Optickes)一文中作过描述.

"在用砂、锡粉(二氧化锡)或硅藻土(主要由二氧化硅组成的硅藻土)来抛光玻璃时,不能想象这些物质能通过研磨和磨蚀玻璃,使玻璃的所有最小颗粒都达到精细抛光的程度;于是,所有这些表面都变得完全平坦或真正球面了,看起来全是一个样子,由此共同来组成一个平坦的表面. 这些物质的颗粒愈细,它们连续磨蚀和磨掉玻璃直到抛光为止所产生的刮伤就越小;可是,纵使这些颗粒不是很细,它们也会通过摩擦和刮伤来磨蚀玻璃并且消除隆起部. 因此,抛光玻璃的办法正是使它的粗糙度变成很细的颗粒,使得表面的刮伤和磨蚀变得小到看不见的程度."

抛光的磨蚀理论使 Newton 处于尴尬的境地,因为他发现难以把光的微粒理论与镜面反射一致起来. 微粒即使在最

没有不规则性的抛光表面上也仍然是向各方散射的．光的波动理论才消除了上述这一不一致性．任何远小于一个波长的隆起部都是看不见的，其结果全反射就产生了．

Newton 的超细研磨理论直到 1901 年还未遇到挑战，随后另一位伟大的英国物理学家Rayleigh勋爵研究了表面的刮伤行为．当刮伤的表面被抛光平滑，接着再进行蚀刻，同样的刮伤又重新出现了．George Beilby 爵士发展了抛光的熔化理论来解释这些观察到的事实．摩擦的加热升高了表面处隆起部的温度，局部的加热造成了熔化，熔融了的材料从峰高流到谷底，把凹部填平．在磨蚀理论中，小峰是被磨蚀掉的，而在熔化理论中，小峰都是熔化并流动来填满谷底．不论是哪一种情况都生成了平滑的抛光表面．

Bowden 和 Hughes 曾试图用许多不同的材料来进行抛光实验以解决这个问题．他们合理地推想，要是磨蚀理论是正确的，则硬的材料一定可以抛光软的物质．另一方面，如果出现熔化，熔点最低的材料会被抛光．在试验过许多材料之后，Bowden 和 Hughes 发现，磨蚀理论对于高熔点的材料良好符合．低熔点金属服从熔化理论，它形成了熔融层，然后再固化形成平滑的抛光表面．

G. I. Finch 随后研究了重固化表面 (Beilby 层) 的性质．Finch 采用低能电子衍射方法发现，金刚石的抛光不同于其它宝石．金刚石在抛光时磨蚀，而其它宝石则熔化，这与后者熔点较低是一致的．碳的熔点 (4300℃) 是其它宝石的二倍．衍射实验表明，在抛光的石英和刚玉上有一薄的 Beilby 层．冷却时，该层迅速地按底下层的结构重结晶．对于锆石和尖晶石的情况，Beilby 层在所有的表面上均保持无定形．

Rabinowicz[38] 新近的实验支持了粒度效应的理论．粗磨的情况下，大的颗粒被破碎了，这时磨蚀起主要作用；但是，

小颗粒就不那么稳定，因为其表面与体积比大．在细研磨下，生成了Beilby层，于是得到了抛光．

化学反应有时也在抛光中起作用．氧化铝（Al_2O_3）能抛光碳化硼（B_4C_3），尽管后者的硬度更大，熔点更高．氧化铝的颗粒加热了碳化硼的表面，使它产生了氧化

$$B_4C_3+6O_2\longrightarrow 2B_2O_3+3CO_2$$

于是，氧化铝就磨蚀了 B_2O_3 表面层，抛光了碳化硼．

§7.11 摩擦和磨损

硬陶瓷、粘合碳化物和水泥常常在金属冷焊接条件下呈示出优良的耐磨性．它们已被用作切割和研磨的工具，并在不允许有磨损的陀螺仪中用作精密的轴承．当表面进入接触时，磨损过程在局部的接触点出现，这时产生了断裂、切变或流动，一小部分表面变成了碎片．磨损包括粘附和磨蚀两种．陶瓷材料的磨损过程不同于金属的磨损，原因在于陶瓷和碳化物的脆性及表面能低．粘附磨损只在高温下发生，大约在熔点的一半或更高，这时发生了塑性流动和粘附．在大多数氧化物中，磨损来源于微破碎，有时肉眼能看见，但通常是亚微观的．由于摩擦加热过程中的冲击或热震产生了解理，晶粒间破裂或疲劳断裂造成了破碎．

高速滑移在接触点产生了温度峰值，即产生在透明材料中类似火花的光闪的峰值．磨蚀与刮伤有着密切的关系．具有同样 Mohs 硬度的材料不应磨蚀，但滑移的速度却会影响这一简单的关系．摩擦加热使高速转动的玻璃棒有可能磨蚀金刚石．摩擦产生了高温，并由于热导性不良而保持下来．对陶瓷的高速测试表明，热导性低和热膨胀高的材料磨损最快．

表面粗糙度和晶体结构也会影响摩擦．在平滑的表面

上，没有粗糙峰的互嵌，同时润滑油的薄膜又覆盖着表面，因此摩擦最小．单晶研究表明，摩擦力随结晶学方向显著地变化．密堆积方向的滑移产生的摩擦最小，虽然在洁净的表面上摩擦力一般是大的．甚至连石墨在它暴露的底面上没有吸附薄膜时，摩擦力也是大的．当石墨片上失去了氧和水的吸附层时，磨损速率就大大增加．正是这一理由就要求专门制备高空飞机发电机所用的碳刷．

早期的许多实验数据虽然由于表面薄膜的污染而变得不可靠，但近来在真空环境下进行测量已获得单晶的可靠的摩擦系数．摩擦是各向异性的，当沿着密堆积方向滑移时，最大堆积密度的平面通常摩擦最小．这在离子晶体以及金属中常常都是这种情况．在刚玉中，当滑移发生在密堆积(0001)面，滑移方向为[110]时，摩擦系数最小．而在金刚石中，牢固键合的(111)面摩擦最小(见图 7.15)．

摩擦系数与粘附能、弹性模量及硬度成反比．在岩盐系列 MgO, LiF, KCl 和KBr 中，摩擦系数增大而后几种量减小．

摩擦力与磨损有关，因为在抵抗切向运动时，高的地方产生形变和切变．摩擦力与正常的负荷成正比，而与表面的接触面积无关．不过，大多数近代摩擦理论是基于这么一种想法，即真正的接触面积是与负荷成正比，使得摩擦正比于切变面积，$F=Sa$．切变强度 S 可由表面条件控制：在金属表面上加几层有机材料会使摩擦力降低一个数量级．已发表的摩擦系数由于表面膜的缘故是很有问题的，因为即使氧化物膜也大不一样．FeO 和 Fe_3O_4 是比 Fe_2O_3 更优良的润滑剂，因而会使淬火钢的摩擦力随氧压力的不同而有很大的变化．

固体润滑剂为轴承表面提供一种低切变的界面．由于其它润滑剂在高温下或在高辐射通量下降解或分解，而流体润

滑剂在低温下会冻结或在高真空下会蒸发，这时就要使用固体润滑剂．毋需维护是另一个吸引人的优点，尤其当轴承表面是接触不到的，或是无人照管运转的．固体润滑剂在高负荷和低速度下是十分有效的，不过缺少流体润滑剂那种自弥合和散热的特性．

对低切变强度起作用的因素包括晶体结构、添加的气体以及与表面的化学相互作用．具有层状晶体结构的材料［如石墨和辉钼矿(MoS_2)］是有效的润滑剂，因为它们的面间会相互滑动（见图 7.16）．曾发展了其它 VIB 族元素的硫化物和硒化物例如 $NbSe_2$，以用于电气触点问题．

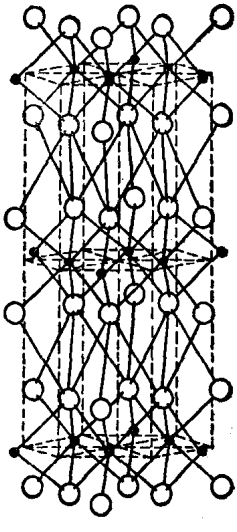


图 7.16 辉钼矿 MoS_2 的结构

不是所有层状结构的固体都具有摩擦低的性质．TiS_2 的结构类似于 MoS_2，但却是一种很劣的润滑剂，这很可能是因为它的层间键相当强．滑石是一种比云母更好的低摩擦材料，因为层间 van der Waals 键弱．

除了具有低的切变强度外，一种好的润滑剂还必须具备热稳定性、低蒸气压以及抗氧化．它必须在基质上形成一种粘附膜，即一种自弥合薄膜，其流动的吸附原子能提供耐磨性．为了避免损伤金属表面，润滑剂的硬度应限制在大约为 5 的 Mohs 标度．

§7.12 位错和范性形变

离子晶体由于更难形成位错因此比金属的范性小．位错

必须是电中性的. 因此, 离子晶体常常需要去掉两层原子而不象金属中那样只要去掉一层原子. 图 7.17 示出了岩盐的棱边位错. Burgers 矢量是次近邻毗邻原子间的距离, 而不是象金属中的最近邻毗邻原子间的距离. Burgers 矢量最小的位错具有最低的应变能, 因而也就最可能形成.

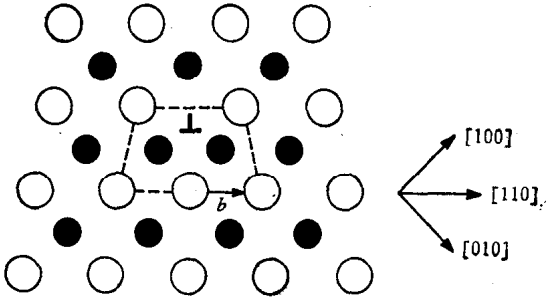


图 7.17 NaCl 中的棱位错, 示出 Burgers 回路(图中虚线)和 Burgers 矢量 b (注意所包围的单胞呈电中性. 位错的滑移方向为[110])

杂质倾向于聚集在位错的附近, 因而会阻止位错的移动. 杂质原子与基质原子之间大小的不同降低了与位错有关的胁变能. 由于杂质与位错之间的吸引力, 滑移和范性形变变得更为困难了. NaCl 中 10^{-4} 浓度的 $CaCl_2$ 就已足够使屈服应力加倍.

在氧化铝中, 形变特性与晶体结构之间存在着一种密切的联系[40,41]. 低于1000°C时, 无范性形变发生. 在高温下, 密堆积的(0001)面内发生滑移. 结构中示出的底面的最小平移约为 5Å, 一个很大的 Burgers 矢量. 在位错移动时, 氧离子需要移动经过毗邻密堆积层的其它氧原子. 这可以由"局部"位错运动做到, 以避免沿Z形运动阴离子的直接叠加. 这样复杂的位错结构要求 Al^{3+} 和 O^{2-} 离子的同步运动, 这只有在高温下和低的胁变速率下才有可能. 其它的滑移系统要在

更高的温度下才会发生[42].

在共价键结构中，位错形成和运动也是困难的. Gilman[10] 曾讨论了金刚石中位错的结晶学问题.

金属比起大多数氧化物来具有低得多的抗切变应力. 在氧化物中，次最近邻的毗邻原子间的排斥力阻抑了一个层相对另一层的滑动（见图 7.18）. 在所有毗邻原子都相同的纯金属中，根本不存在这种效应. 大多数陶瓷材料不存在滑移这一点不仅使得它们易碎，而且也提供了很大的抗压缩强度.

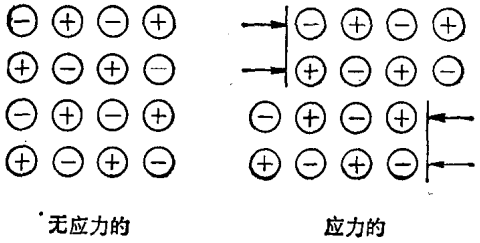


图 7.18 离子化合物中简单的滑移是困难的，因为通常使得带同样电荷的离子接触

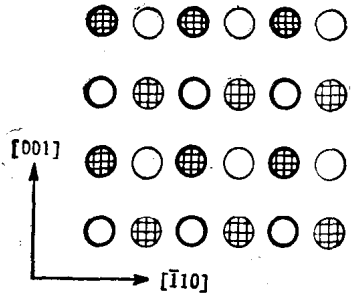


图 7.19 岩盐的(110)面是力学滑移的优先面. 滑移沿阳离子保持与阴离子接触的[$\bar{1}$10]方向产生. 图中钠离子用画有交叉线的圆圈表示，氯离子用空白圆圈表示. 上一平面的原子比下一平面的原子线画得粗些

在平移滑动中，晶体象一叠卡片那样切变，界限分明的平移滑动面隔开了晶体的位移部分．平移滑动方向通常是简单的结晶学方向，在该方向离子运动遇到的阻力小．

在岩盐中，(110)是平移滑动面，这里[$\bar{1}$10]和[1$\bar{1}$0]是该平面内的滑移方向(见图 7.19)．在平移滑动中，优先选取的是那些 Na^+ 离子只能滑移到 Cl^- 离子上方的面和方向，反之亦然，以便部分地避免静电斥力．就(110)面来看，这一条件沿[$\bar{1}$10]方向是满足的，但不适合于[001]方向．当沿该方向施加应力时，岩盐破裂，而不是产生范性形变．在 NaCl 的(100)和(111)面上也产生[110]滑移，其道理也同样适用．

在范性形变的金属晶体表面上常常观察到滑移线．该滑移线由晶面的错列产生，典型地为 1000Å．在密堆积金属中——不论是六方或立方密堆积——滑移产生在最密堆积的平面上．这是晶体中分隔得最宽的平面，因此相互移动也较为容易．

在立方密堆积(面心立方)晶体中，密堆积平面是四个{111}面．在给定的滑移面内，滑移方向是密堆积方向；就(111)面来看，滑移方向是[1$\bar{1}$0]，[01$\bar{1}$]和[$\bar{1}$01]．金属形变一般发生在最靠近平行于外应力的滑移面和滑移方向．面心立方金属中有十二个滑移系(每一个有四个平面和三个方向)，所以滑移相当容易发生．

(00.1)面一般是六方密堆积金属的滑移面．当 c/a 相当小，约为 1.59 时，滑移也发生在其它面上．(00.1)面的滑移方向是〈110〉，对于六方密堆积金属来说，总共只有三个滑移系．

体心立方金属呈现波形的滑移线，表明了滑移系的界限不明确．最重要的滑移面是相当密集居的{110}面．

硬度的各向异性决定于晶体结构以及在标记时提供位错

运动方向的主要滑移系．在硬度试验压头下方区域的有效分辨的切变应力与观察到的硬度之间有着一种反比的关系：相应于最小切变应力的方向即为最大硬度的方向，反之亦然．同构化合物具有类似的滑移系，因此呈现出类似的硬度各向异性，如表 7.6 中所示．

表 7.6　在(110)面上沿不同的方向测得的 Knoop 硬度值[48]

固体	结构	测量方向			滑移系	
		⟨001⟩	⟨111⟩	⟨1$\bar{1}$0⟩		
MnS	NaCl	119	142	142	{110}	⟨1$\bar{1}$0⟩
LiF	NaCl	87	97	93	{110}	⟨1$\bar{1}$0⟩
MgO	NaCl	420	930	810	{110}	⟨1$\bar{1}$0⟩
Al	面心立方	23	17	18	{111}	⟨1$\bar{1}$0⟩
Ni	面心立方	115	84	84	{111}	⟨1$\bar{1}$0⟩
W	体心立方	409	343	337	{123}	⟨111⟩
Nb	体心立方	81	63	59	{123}	⟨111⟩
Fe	体心立方	240	196	203	{123}	⟨111⟩

扭折带是那些滑移形变晶体中界限分明的区域，一种铁弹性行为．产生的扭折有三种：(1)应力扭折，(2)与相变有关的扭折，(3)由双晶生成而造成的扭折．如图 7.20 中所示，带边界向活动的滑移面倾斜，扭折边界平分了基质晶体的滑移面与扭折带中的滑移面之间的夹角．

简单扭折的作用机理是在一条单线上的平移滑动．云母、顽火石和方解石中都有平移滑动．方解石的扭折出现在平行于[212]的(10$\bar{1}$1)面上，由单态的形态标引．图 7.20 中的扭折边界处的方解石晶体结构示出了伴随着扭折的原子位移．钙离子平移而碳酸根转动，使得两个部分的 c 轴倾斜了 52°．由于(10$\bar{1}$1)面上的滑移方向是独一的，扭折带一旦形成就阻止了进一步的滑移．

相变有时也伴随着出现滑移，造成具有不同晶体结构的

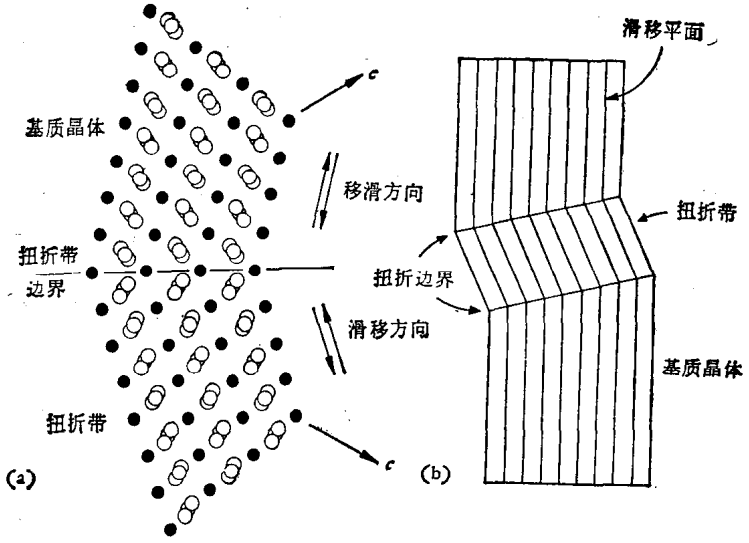


图 7.20 (a) 方解石中扭折带的边界(碳酸根用圆圈表示，钙用实心点表示)，(b) 简单的扭折带

扭折带. 力学形变把顽火石变为斜顽火石. 基质晶体是斜方的，而扭折带则是单斜的.

形成扭折带的第三种类型是双晶滑移. 在方解石中，双晶滑移出现在$(01\bar{1}2)$面，由晶格几何形状密切控制. 斜长石长石中某些复杂的形变双晶也是由双晶滑移引起的[45].

§7.13 硬 金 属

切削和研磨工具以及涡轮机的叶片都需要坚硬的合金. 晶体化学在硬化的许多机制中起着十分重要的作用. 这些机制包括胁变硬化、固溶体硬化和相变硬化.

冷加工在范性形变过程中产生了位错，引起胁变硬化. 抗屈强度和硬化随着辗压时晶粒在优先的结晶学方向上取向而增强.

Fe—C 钢的马氏体式变化是相变硬化的最好例子.冷却时铁经历了一种无扩散相变，从面心立方变到体心立方．增添少量的填隙碳原子，体心立方相扭歪成四方相，变成极硬和脆性的材料．相变时出现的叠层孪生结构对硬化过程也作出贡献.

沉淀硬化在固溶体范围内与温度息息相关的系统中十分容易出现．一般说来，一种相在另一种相的固体溶解度是随着温度而增加的．例如在二元的 Al—Cu 体系，接近 550°C 时大约 5%（重量）Cu 溶解在 Al 中．300°C 下固溶体的范围小于 1%．当含有 1—5% 铜的一种合金被快速淬火进入两相区，从过饱和的固溶体中排斥了细分散的沉淀．在适当的热处理条件下，可能形成几种不同的相变结构，而不是 $CuAl_2$ 的平衡沉淀．把 4%Cu 的合金淬火并在接近室温下老化，形成了小簇的铜原子．类片状的原子簇，约为 100Å 长，只有两个或三个原子厚，位于平行于铝基质晶体的{100}面．沉淀出的原子簇有时称为 Guinier-Preston 区是与基质晶格一致的，使得 Cu 和 Al 原子沿着两相之间的界面能对齐．在沉淀出颗粒的附近出现了应力场，因为铜与铝原子之间大小不匹配．内应力阻碍了位错的运动，从而使合金硬化.

在扩散硬化的情况，金属与气体反应产生了细颗粒沉淀．分散的氮化物或氧化物颗粒增强了抗磨损性和表面的硬度.

固溶体硬化最早应用于青铜时代，当时是把锡掺入铜中，取代的溶质原子产生了晶格畸变，从而妨碍了位错运动．从基于原子不相匹配所计算出的切变强度可以预计出经常观察到的强度对组成的线性依赖关系（见图 7.21）．图中所示的溶质元素的金属原子半径为 Sb(1.61Å)，Sn(1.59Å)，In(1.58Å)，Au(1.44Å)，Mn(1.38Å)，Ge(1.39Å)，Ni(1.25Å)和 Si(1.25Å)．把这些数值与 Cu(1.28Å)进行比较表明，具有最大半径差

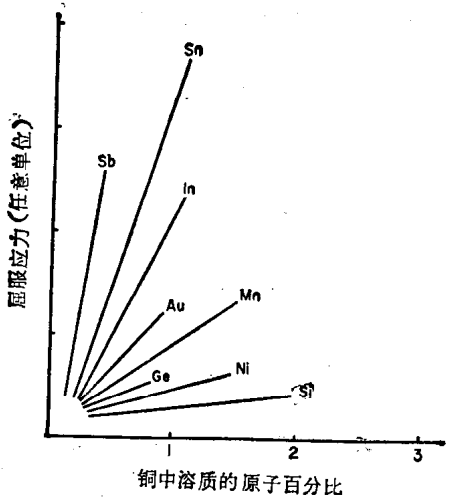


图 7.21 铜合金的屈服应力测量
(参阅 J. O. Linde 等[45])

的那些元素产生最大的不匹配,因而屈服应力的增加也最大.

织构也有助于增强材料以经受较大的机械应力. 用于继电器和插头座中作为弹簧用的铜合金经过重轧压缩来产生织构,以增大强度. 各种青铜的屈服强度都加倍了,但又不损失展延性[45].

§7.14 解 理

解理主要决定于晶体结构,它与化学组成的关系仅是次要的. NaCl, MgO, PbS 及其它许多岩盐结构的化合物在平行于立方 {100} 面呈现出容易解理的性质. $CaCO_3$ 的晶体结构是 NaCl 的一种畸变结构,方解石特征的解理菱形六面体也相应于岩盐的解理立方体.

矿物中有许多解理的很好实例. 白云母 $KAl_2(AlSi_3O_{10})\cdot(OH)_2$ 可以解理成许多薄片,是平行平板电容器的一种理想

几何形状．白云母是云母族的一个成员．象其它层状硅酸盐一样，解理是在硅酸盐层间进行的，即断开 K—O 键．滑石也是一种层状硅酸盐，它被用作化妆品．它的柔滑性和覆盖能力与沿着解理面的滑动有关．石墨用作"铅"笔也是同样的道理；从石墨晶体上摩擦下来的碳层牢牢地粘附在纸上．石墨和辉钼矿 (MoS_2) 都是良好的润滑剂，因为它们容易解理．粘土的塑性在制作陶瓷器皿中十分有用，其原因在于高岭土层的滑动．高岭石 [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] 也是一种层状硅酸盐，它在铝硅酸盐层间有着弱的氢键．

在大多数矿物中硅-氧键是最强的键．硅酸盐基团的各向异性——如在层状硅酸盐中——一般是造成解理的主要原因．辉石和闪石是两种链状硅酸盐，其 SiO_3 或 Si_4O_{11} 链沿 c 轴伸展．解理发生在平行于硅酸盐链的四个 {110} 面．解理面之间的角度——辉石为 93° 和 87°，闪石为 124° 和 56°——是十分有用的判据．透闪石 $Ca_5Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ 及其它一些闪石用来作为石棉．

黄玉 ($Al_2SiO_4F_2$) 是一种正硅酸盐，沿 (001) 有完整的解理．该结构由 SiO_4 四面体和 AlO_4F_2 八面体组成．只有 Al—O 和Al—F 键沿解理面断裂．该矿物在硅氧四面体间解理，而保持较强的 Si—O 键不动．长石中的情况就不是这样．正长石 ($KAlSi_3O_8$) 及其它长石是骨架状硅酸盐，其相互连接的 SiO_4 和 AlO_4 四面体构成三维网络．不过，有些方向的键比另一些方向的少些，使矿物能沿 (001) 和 (010) 解理．

当存在的成键类型不只一种时，解理时断裂的是最弱的键．石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 沿平行于 (010) 解理，打断了一层氢键，而保持较强的离子键和共价键不动．

虽然定量测量和定量理论是困难的，但许多简单盐类所观察到的解理方向却可以通过计算单位面积上键断裂的数目

来解释．举一个例子，试比较萤石 CaF_2 中三个主轴方向的相对解理能．图 7.22 中示出了(111)，(110)和(100)面的部分．指定每个键的能量为 ε，则一个面的解理能可通过单位面积上键断裂的数目来估算．就萤石来看，解理能的比值为

$$\varepsilon_{100}:\varepsilon_{110}:\varepsilon_{111}=1:\frac{1}{\sqrt{2}}:\frac{1}{\sqrt{3}}$$

(111)面的解理能最小，说明了萤石为什么解理成正八面体．该简单模型也能解释在岩盐{100}和金刚石{111}中所观察到的解理模式．

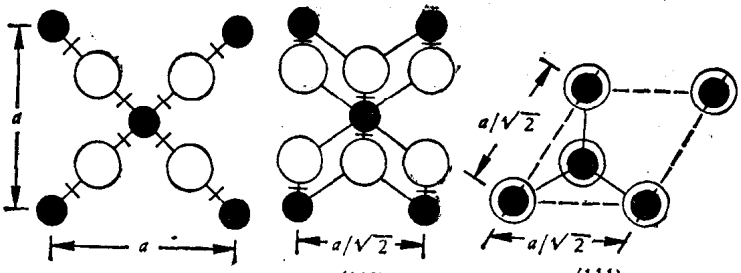


图 7.22　沿[100]，[110]和[111]投影的萤石结构截面，示出了解理时断裂的键

对这么一种简单见解的解理理论可能会有许多异议．要进行离子表面能更为精确的理论计算，就有必要包括长程离子力，由极化产生的多极力(偶极-偶极和偶极-四极项)，短程排斥力以及表面畸变能．Tosi[46] 对这种计算曾进行了很好的讨论．就 NaCl 来看，发现 $\varepsilon_{110}/\varepsilon_{100}=2.2$；而 CaF_2，$\varepsilon_{110}/\varepsilon_{111}=2.0$．对其它碱金属卤化物的计算所给出的数值在 2 与 3 之间．这些比值比从计算断裂键的数目所得到的值，NaCl 为

$$\varepsilon_{110}/\varepsilon_{100}=\sqrt{2}$$

CaF_2为

$$\varepsilon_{110}/\varepsilon_{111}=\sqrt{\frac{3}{2}}$$

要大．不过，基本理论却预示了正确的解理面，只要对相对键能稍加修改，就可以很容易地应用于更复杂的晶体结构．于是，对矿物中解理的半定量了解就变为可能了．值得指出的是，简单理论可能对于共价键或金属键的材料十分适用．离子固体的力比较起来是长程的．Richman[47] 所作的计算表明适用于金属．他在计算 Zn，Cd，Mg 和 Be 的解理特性时包括了最近邻和次最近邻的键．

§7.15 脆性破裂

所有的材料在大的拉伸应力下产生断裂，不过断开的方式却不一样．橡皮在撕裂前拉伸得很长，可展延的金属在断裂前形变，而玻璃则表现出脆性行为，很少先变形再断裂．脆性断裂后，碎片（原则上）可重新集拢，排成原先的形状．

脆性破裂常常是由于不稳定裂缝的快速发展而导致的．裂缝沿垂直于主拉伸应力的方向行进，所消耗的能量相当小，基本上就是用来产生新的表面所需要的能量，约为 $10^3 erg/cm^2$．破裂的速度范围从靠近零到大约一半膨胀应力波速度的限定速度，在 MgO 中约为 5000m/sec．有些作者认为，破裂速度限制在 Rayleigh 表面波速度的范围，后者大约也是体速度的一半[48]．具有界限分明解理面的结晶固体比起玻璃及其它各向同性材料来破裂速度较高．

解理是脆性破裂的一种类型．在解理一块晶体时，最好要在一个光滑的表面上制造一个单口裂缝．宝石就是通过连续打磨，在平行于解理面上弄一凹口，造成凹槽，再在凹槽中插入一个钝的楔块，用力敲打，以造成解理面．重要的一点，楔块不能放在凹槽的顶部，而只能靠着壁向侧面推进．在选

择楔块的大小以及装放到宝石上时，最好要避免裂缝顶部的反射波和不必要的振荡．过分用力敲打解理面会导致很高的破裂速度和产生许多碎片，这在金刚石加工上是一种灾难．

§7.16 韧　　性

为了耐用起见，陶瓷必须是坚硬和韧性的，以抵抗磨损和冲击．硬度意味着耐刻划，而韧性意味着抗断裂，不论是由破裂、分裂或解理所引起的．软玉是一种韧性很好的材料，不过并不特别坚硬．

硬度和韧性是物理学上不可逆的性质，因为这两种测试都会使材料处于永久改变了的条件．通过一种专门试验，提供一种测量读数来标明所研究对象的性质，可以确定不可逆性质．从得到的读数中，材料可按硬度或韧性排列次序，但读数只有相对的意义，因为不同的试验导致不同的标度．

破裂能是韧性的一种量度．使钢筋在三点弯曲下破裂，积分所产生的力-位移曲线，可得破裂功．该实验测量了把裂缝传播过一给定的截面所需的功，用 erg/cm^2 表示．表7.7中收集了一些无机固体的表面破裂能．该数据中有许多散乱的地方，反映了在脆性材料中要获得稳定的裂缝传播的困难性．尽管如此，可以得出结论，单晶比凝聚的多晶材料韧性差．两种玉（软玉和硬玉）是所有中最韧性的[49]．玉的韧性使得它有可能被雕刻成极为细致精密的形状而不破裂，中国的手工艺匠的精湛技艺证明了这一事实．有趣的是，硬玉（$NaAlSi_2O_6$ 一种辉石）和软玉 [$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$] 两种都是链状硅酸盐，在平行于链的方向有很好的解理．在多晶材料中，解理似乎是增加了韧性，而不是减低韧性．解理促进了横晶的破裂，造成了 Z 形的破裂表面．

大多数多晶陶瓷材料沿晶粒边界破裂，但是，在硬玉中破

表7.7 破裂表面能的比较(破裂能以erg/cm²表示)

	取 向	破裂表面能		取 向	破裂表面能
方解石	(10$\bar{1}$1)	900	白云母	(001)	4000
刚 玉	(10$\bar{1}$0)	600	软 玉	多 晶	230000
刚 玉	(11$\bar{2}$3)	24000	正长石	(001)	8000
刚 玉	多 晶	40000	方镁石	(100)	4000
萤 石	(111)	400	石 英	(11$\bar{2}$0)	800
岩 盐	(100)	300	石 英	(10$\bar{1}$1)	500
硬 玉	多 晶	120000	石 英	(10$\bar{1}$0)	1000
高岭土	多 晶	300	石 英	多 晶	4000

裂直接通过晶粒，以横晶破裂方式进行．用较高倍数放大观察，解理步骤图样特别明显，表明了破裂几乎完全限制在某些结晶学的面上．这些解理步骤中某些具有拉长的性质，有力地说明了破裂发生在平行于辉石中链，即在(110)和($\bar{1}$10)面上．正是这种延伸的横晶解理破裂方式给硬玉赋予了韧性．

软玉具有不同于硬玉的破裂形貌学．即使在低的放大倍数下，都可以看到从软玉的破裂表面伸出一些纤维和纤维束．各个纤维的无规取向产生相互联结，增加了破裂强度．象这样的纤维状微结构在半刚石即一种用来钻探岩石的特别坚韧的黑金刚石中也存在．

横晶解理和纤维状微结构可能增加破裂能，这里似乎存在着几种机理．解理可能增加韧性，这种说法看起来似乎是矛盾的．人们想到云母，它多么容易剥开成片．但是，云母是一种单晶，这里解理面从晶面的一边延伸到另一边．而在多晶材料中，毗邻晶粒无规取向，这时解理又是如何进行的呢？假定裂缝通过一个晶粒传播，接着形成一个解理面．当裂缝到达晶粒边界，这里晶体取向改变了，裂缝就改变了方向，并在第二个晶粒出现一个解理面．在硬玉和软玉中，(110)和($\bar{1}$10)解理面是平行于硅酸盐链．由于只有两个解理面，裂缝

在晶粒边界处的方向改变可能十分之大，硬玉达到47°，软玉达到62°．裂缝方向的很大改变有可能增大破裂功参数，这有几个方面原因．首先，Z形破裂路程造成了一种粗糙的表面，使得真正的表面积大过测量到的截面积．表面积的增加估计约为50%，这一数字是可观的，但还不足以说明玉中发现的异常破裂功的数值，分支比可能是一种更重要的因素．由于在每个晶粒中存在有两个解理面，裂缝分支可能会在晶粒边界出现，产生出两个破裂表面，而不是一个．在形成分支表面时可能消耗掉大量的能量．

裂缝方向的很大改变为什么可能会增加破裂功的第三种可能解释是，裂缝在晶粒边界表面处的阻塞（阻止运动）．当裂缝改变了方向，它顶端的不同应力分量一定会增强，引起下一个晶粒的破裂．为了裂缝重新成核所需要的应力生成导致了更大的力和更多的能量消耗．

不过，在软玉中那里纤维紧密地交织，也可能出现另一种的裂缝阻塞现象．软玉中解理面是平行于纤维轴的方向，于是解理就沿长度方向发生，如同竹子中的情况．软玉的微结构类似于由细长的竹纤维编织成的席子．在应力下，裂缝可能沿着一根竹纤维发展，沿长度方向分裂．当裂缝接近第二根竹纤维的交织点，速度就会放慢，也许还会停下来，直到应力的进一步增加．这就增加了破裂功，因为要产生给定的破裂表面将要求更大的应力．拉出纤维所带来的摩擦效应可能也很重要．不过，不管玉的巨大强度的秘密在哪里，玉完全无愧于作为一种非常韧性矿物的声誉．

§7.17 玻璃的强化

传说有人给古罗马皇帝 Tiberius[1] 看了一只由不碎玻璃

1）公元前42年—公元37年，在位期间公元14—37年——译者注．

制作的高脚玻璃杯．杯子的制作者骄傲地宣称，他独自拥有制作这种玻璃的秘密．“这种技艺要是传散开来”，皇帝说，“金子和银子将要变得同粪土一般毫无价值”．于是，他就下令把那位工匠处死，让秘密跟随着它的主人长眠地下．幸运的是，今天的玻璃制作家们有着比以往更为开明的人事政策．

对于汽车的挡风安全玻璃作韧化处理及加层压以防止损伤．层压玻璃由两层玻璃中间用透明塑料层胶合而成．聚乙烯丁缩醛夹层是优良的能量吸收体，它在破裂前能延伸大约400%．夹层的作用是阻滞朝前的运动，防止挡风玻璃的划破和穿透．

强化玻璃的另一种实用方法是把表面压缩．在表面压缩强化中，不论热工艺和化学工艺均有采用．用空气喷口或用液体冷却炽热玻璃的外部，达到热淬火或热退火．这种方法的极限取决于温度梯度的斜率，当玻璃冷却经过胁变点时，可以保持这种温度梯度．多晶陶瓷的热强化也可以由淬火做到．必须把陶瓷加热到足够促使快速的塑性蠕变，后者等效于在玻璃回火中十分重要的粘滞形变．

化学强化有两种类型．最简便的方法是把额外的原子或分子加入到玻璃的表面．熔融石英可用氩气灌注表面强化．一种较为实用的方法是离子交换法，用大的离子取代小的离子．钠钙玻璃的有效强化是把它浸泡在熔融的硝酸钾中．熔盐体中大的 K^+ 离子交换了玻璃中较小的 Na^+ 离子的位置，使表面压缩．铝硅酸盐玻璃比石英玻璃平衡得更加快，因为它抑制钾离子交换的非桥键的氧原子较少．钾-锂取代比钾-钠取代更有效，因为大小差别较大．耐刻划玻璃就是用这种方法制作的．

第二种类型的化学强化是靠控制表面和体相的热膨胀系数．倘若表面的热膨胀系数低，当玻璃从高温冷却时，表面

就被压缩了．把钠钙玻璃在潮湿的 SO_2 气氛下加热并去碱化，或者在表面上由一种低膨胀相例如 β-锂霞石的选择性结晶，可以得到低的 α-值．

由高聚物粘合玻璃纤维制成的复合材料呈现出令人印象深刻的强度-重量比．玻璃丝由于不存在范性形变以及可能产生裂缝的表面不规则性，因而十分坚牢．从熔融玻璃中拉制纤维时制作了平滑的表面，再用塑料包层保护．脆性材料中传播尖锐裂缝所需要的最小应力 σ 由 Griffith 方程给出

$$\sigma=\sqrt{\frac{4\gamma E}{\pi l}}$$

式中 γ 为新形成表面的表面能，l 是裂缝的长度，E 为 Young 模量．就玻璃而言，γ 约为 $10^3 \mathrm{erg/cm^2}$，E 约为 $10^{12} \mathrm{dyn/cm^2}$．具有原子水平平滑表面的纤维裂缝长度不超过几个埃，而体相玻璃的破裂开口则是微米级大小．从 Griffith 方程计算出纤维的破裂应力为 $3\times10^{11} \mathrm{dyn/cm^2}$，体相玻璃为 3×10^9．计算结果与观察值差不多，表明了表面制作的重要性．

在直径为几个毫米的纤维中已制作出原子水平的光滑表面．从力学性质方面看，玻璃有着超于金属的一个重要优点．大多数多晶固体中由于位错移动而发生范性形变，而在非周期结构的玻璃，一种现有最牢固的工程材料中却不可能存在位错．

§7.18 复合材料

复合材料是由一种组分的性质能加强另一种组分的性质的混合相组成的．它们通常由用纤维加固的基质材料、薄片或颗粒构成[50,51]．熟知的例子包括钢筋混凝土（普通水泥加石英填料和钢筋）和玻璃纤维（包上一层塑料基质的玻璃纤

维). 层压材料(例如塑料板和胶合板)则是一种不同类型的复合材料.

组分的性质影响了复合材料的性能. 某些性质(例如密度)只不过是组分性质的平均. 不过,在另一些情况下,复合材料要比分立组分好. 第二种相可能阻滞位错的运动,得到高强度的材料. 碳化钨是一种金属陶瓷,它广泛用于作切割工具. 另一种金属陶瓷钨-氧化钍用作灯泡灯丝. 把 ThO_2 分散于 Ni 中得到的复合材料要比纯镍牢固好几倍.

表 7.8 加固纤维丝的典型性质

连续纤维丝	密 度	抗张强度	弹性模量
石英玻璃	2.19(g/cm³)	60×10^3(kg/cm²)	0.7×10^6(kg/cm²)
硼	2.63	32	4.1
碳化硅	3.35	28	4.6
氧化铝	3.96	28	4.7
碳	1.90	22	3.5
铍	1.83	13	2.5
钢	7.70	42	2.0
钨	19.40	42	4.2

金属-基体的复合材料主要在于航空和航天上的应用. 这些部门只要性能优异,成本高昂些也问题不大. 微细的晶须具有迄今所获得的最强的强度,不过它的成本费用及难以加工成有用的形状,使得它们无法得到日常实际的应用. 因而已把重点投入发展出高刚度、高强度和低密度的连续纤维丝(见表 7.8). 在制作一种复合材料时,先是用一种车床把纤维丝用转鼓绕卷到金属基体薄片上,再用等离子体-喷雾基体合金,使两种粘合起来. 从单层上切割下最终需要的形状,再进行叠层和热压. 存在的主要粘合问题是金属与纤维之间热膨胀的严重不匹配.

定向固化共熔体(DSE)是一类从共熔体组成中制得的热

力学协调的复合材料．用温度梯度来进行定向固化．两相同时凝固，或者形成类晶须的棒状物，或者一相叠在另一相中的层状物，构成一种各向异性的复合材料，赋予材料以很大的强度．Ni_3Al-Ni_3Nb 定向固化共熔体已被用作涡轮机叶片的涂层．用碳化物强化的 Ni-NbC，Co-TaC 及其它耐高温金属是正在研究中的另一类共熔体材料．

参 考 文 献

[1] Bechmann, R., Hearmon, R.F.S., Kurtz, S. K., "Landolt-Börnstein, New Series Group III", Vol. 1, 2, Berlin-Heidelberg-New York, Springer, 1966, 1969.

[2] Simmons, G., *J. Grad. Res. Center*, Southern Methodist University, **34**, 1(1965).

[3] Huntingdon, H. B., "Solid State Physics", Vol. 7, p. 214(eds. F. Seitz and D. Turnbull), New York, Academic Press, 1958.

[4] Birch, F., *J. Geophys.*, **4**, 295(1961).

[5] Birch, F., *J. Geophys. Res.*, **66**, 2199(1961).

[6] Simmons, G., *J. Geophys. Res.*, **69**, 1123(1964).

[7] Pinnow, D. A., *Trans. I. E. E. E.*, QE-**6**, 223(1970).

[8] Meyer, A., Umar, I. H., Young, W. H., *Phys. Rev.*, B**4**, 3287(1971).

[9] Anderson, O., Nafe, J. E., *J. Geophys. Res.*, **70**, 3951(1965).

[10] Gilman, J. J., "The Physics and Chemistry of Ceramics", p. 240 (ed. C. Klingsberg), New York, Gordon and Breach, 1963.

[11] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", First Edition, p.53. New York, John Wiley and Sons, 1953.

[12] Matossi, F., *J. Chem. Phys.*, **17**, 679(1949).

[13] Hidalgo, A., Serratosa, J. M., *Chem. Abstr.*, **50**, 10532gh(1956).

[14] Nyquist, R. A., Kagel, R. O., "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", New York, Academic Press, 1971.

[15] Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., "Molecular Vibrations", New York, McGraw-Hill Book Co., 1955.

[16] Sutton, L. E., "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Special publication II, London, The Chemical Society, 1958.

[17] Makashima, A., Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **12**, 35. (1973).
[18] Chung, D. H., Buessem, W. R.,"Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds", Vol. 2, p. 217 (eds. F. Vahldier and S. A. Mersol), New York, Plenum Press, 1958.
[19] Weidner, D. J., Simmons, G., *J. Geophys. Res.*, **77**, 826(1972).
[20] Newnham, R. E., Yoon, H. S., *Mineral. Mag.*, **39**, 78(1973).
[21] Yoon, H. S., Newnham, R. E., *Acta Cryst.*, A **29**, 507(1973).
[22] Moskimin, H. J., Andreatch, P., Thurston, R. N., *J. Appl. Phys.*, **36**, 1624(1965).
[23] Geiske, J. H., Barsch, G. R., *Phys. Stat. Sol.*, **29**, 121(1968).
[24] Graham, E. K., Barsch, G. R., *J. Geophys. Res.*, **74**, 5949(1969).
[25] Carr, P. H., Devito, P. A., Szabo, T. L., *Trans. I. E. E. E.*, SU-**19**, 357(1972).
[26] Megaw, H., *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1007(1971).
[27] Hummel, F. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 102(1950).
[28] Taylor, D., *Mineral. Mag.*, **28**, 593(1972).
[29] Deer, W. A., Howie, R. A., Zussmann, J.,"Rock Forming Minerals", Vol. 4, New York, John Wiley and Sons. 1963.
[30] Bell, R. O., Rupprecht, G., *Phys. Rev.*,**129**, 90(1963).
[31] Axe, J. D., *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, **7**, 89(1971).
[32] Price, C. C., *J. Chem. Ed.*, **50**, 744(1973).
[33] Allcock, H. R., *Sci. Am.*, **230**, 66(1974).
[34] Jensen, A. T., *Arkiv f. Kemi*, **30**, 165(1968).
[35] Plendl, J. N., Gielisse, P. J., *Zeit. Krist.*, **118**, 404(1963).
[36] Peters, C. G., Nefflen, K. F., Harris, F. K., *N. B. S. J. Res.*, **34**, 587(1945).
[37] Bean, K. E., Gleim, P. S., *Proc. I. E. E. E.*, **57**, 1469(1969).
[38] Rabinowicz, E., *Science J.*, **6**, 45(1970).
[39] Jentgen, R. L., *Trans. I. E. E. E.*, PHP-**7**, 86(1971).
[40] Kronberg, M. L., *Acta Met.*, **5**, 507(1957).
[41] Kingery, W. D., "Introduction to Ceramics", New York, John Wiley and Sons, 1960.
[42] Snow, J. D., Heuer, A. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 153(1973).
[43] Brooks, C. A., O'Neill, J. B., Redfern, B. A. W., *Proc. Roy. Soc.* **A322**, 73(1971).
[44] Starkey, J., *Contr. Min. and Pet.*, **19**, 133(1968).

[45] Linde, J. O., Lindell, B. O., Stade, C. H., *Arkif Fysik*, **2**, 89(1950).
[46] Tosi, M. P., "Solid State Physics", Vol. 16, P. 1(eds. F. Seitz and Turnbull), New York, Academic Press, 1964.
[47] Richman, M. H., *Trans. A. S. M.*, **59**, 374(1966).
[48] Field, J. E., *Contemp. Phys.*, **12**, 1(1971).
[49] Bradt, R. C., Newnham, R. E., Biggers, J. V., *Am. Mineralogist*, **58**, 727(1973).
[50] Holliday, L., "Composite Materials", New York, American Elsevier Publishing Co., 1966.
[51] Broutman, L. J., Krock, R. H., "Modern Composite Materials", Reading, Mass., Addison-Wesley Publishing Co., 1967.

化学式索引

Ag 63, 206, 208
AgBr 83
AgCl 41, 42, 77
AgI 42, 79—81
$AgInTe_2$ 38—39
$Ag_2CdSnTe_4$ 39
Ag_2Se 81
Ag_2Te 81
Ag_3HgI_4 81
Ag_3SBr 81
Ag_3SI 81
$Ag_4HgSe_2I_2$ 81
$Ag_5InSn_2Te_8$ 39
Al 59, 63, 199, 237
AlN 39, 41
AlP 41
AlSb 41
Al_2CO 41, 42
$(Al, Fe)_2BeO_4$ 142
Al_2MgO_4 198
Al_2O_3 22, 67, 68, 132, 144, 149, 155, 159, 198, 204, 214, 225, 231, 249
$Al_2SiO_4F_2$ 67, 134, 225, 241
Al_2SiO_5 14
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 22, 241
Al_2TiO_5 70
As 37, 38, 224
Au 59, 134, 206, 239

B 199, 224, 249
BN 66, 83, 227
BPO_4 22
B_2O_3 132, 155
B_4C_3 227, 231
Ba 199
$BaCoF_4$ 104
BaF_2 14, 140, 206
$BaFe_{12}O_{19}$ 186
Ba_2GdNbO_6 150
$BaNiO_3$ 177
BaO 42, 132
$BaRuO_3$ 50
$BaTiO_3$ 22, 38, 97, 98, 103, 104, 108, 111, 126
$BaTiSi_3O_9$ 22
Be 32, 206
$BeAl_2O_4$ 68
BeF_2 14
BeO 68, 132, 204
$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ 14, 22, 67, 209, 214
Bi_2O_3 132
Bi_2Te_3 38, 85
Bi_3TiNbO_9 99—101
$Bi_4Ti_3O_{12}$ 125

C 33, 59, 66, 134, 198, 199, 206, 224, 249
CO_2 132, 140
$C_4H_4INO_2$ 22
$C_5H_5NHAg_5I_6$ 81
$[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$ 81
$C_{10}H_8$ 72, 137
$C_{12}H_{22}O_{11}$ 1, 22

$C_{14}H_{10}$ 71
Ca 199
$CaAl_2Si_2O_8$ 108, 115
$CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$ 111
$CaCO_3$ 137, 224, 226, 240
$CaCu_5$ 186
CaF_2 14, 60, 63, 71, 134,139,206, 224, 241, 242
$(Ca, Mg, Fe)SiO_3$ 209
$CaMgSi_2O_6$ 209
$CaMnO_3$ 178
$CaMn_2O_4$ 195
$CaNaNb_2O_6F$ 111
CaO 132
$Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$ 137
$CaSO_4$ 225
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 225
$CaTiO_3$ 98, 111, 153
$CaWO_4$ 21, 149
$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ 241, 245
$Ca_5(PO_4)_3F$ 21, 149, 225
$Ca_3B_{18}O_{33}Cl_4 \cdot 4H_2O$ 1
Cd 54, 64, 243
$CdCr_2Se_4$ 48
CdI_2 57
CdO 42
CdS 84, 96, 144
CdSb 38
CdTe 38—42, 47, 139, 206
$Ce(C_{11}H_{12}ON_2)_6I_3$ 174
$Ce(SCN)_3[OP(C_6H_5)_3]_4$ 174
$(Ce, La)_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ 174
$Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 2H_2O$ 174
$CoFe_2O_4$ 180, 182
$CrBr_3$ 192
$CrCl_3$ 192
CrO_2 166, 178
Cr_2O_3 74, 108, 125, 143, 194
Cr_3Si 55
Cs 199
$CsAg_4I_5$ 81
CsCl 71, 140, 169
$CsNiF_3$ 177
$Cs_3Re_3Cl_{12}$ 50
Cu 45, 59, 63, 206, 208, 239
$CuAl_2$ 239
CuAu 101
CuBr 71
$CuBr \cdot 2H_2O$ 79
$CuFeS_2$ 39
$CuFe_2O_4$ 174
CuI 81
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1, 21
Cu_2FeSnS_4 39
Cu_2O 74
Cu_2Se 81

EuO 166, 192
EuS 48
EuSe 192

Fe 167, 182, 185, 194, 237
FeAl 169
$FeCO_3$ 108, 123
$FeCl_2$ 166
$FeCl_3$ 176
FeF_3 176
$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 176
FeO 232
FeOF 176
FeOOH 182
$FePO_4$ 176
FePt 183
FeS_2 21, 38

$FeTiO_3$ 21, 134
Fe_2MgO_4 176
Fe_2O_3 38, 113, 166, 174, 176, 232
Fe_2TeO_6 176
Fe_2TiO_5 70
Fe_3Al 168
Fe_3O_4 108, 112, 182, 232
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 176

Ga 38, 45, 48, 154
$GaAlAs_2$ 49
GaAs 28, 35, 37, 38, 41, 42, 49, 66, 96, 206
Ga(As, P) 146
GaSb 41, 42, 206
GaTe 41
(Gd, Co) 189
$GdFeO_3$ 188
$Gd_2(MoO_4)_3$ 104
Gd_2O_3 151
$Gd_2Ti_2O_7$ 150
$Gd_3Fe_5O_{12}$ 190
Ge 28, 35, 36, 40—45, 67, 140, 154, 198, 206, 224
GeTe 46

HCl 104
HIO_3 21, 162
H_2 28, 31, 33, 53
H_2O 77, 78, 132
H_3 31, 32
He 32
(Hg, Cd)Te 47
$HgIn_2Te_4$ 39
HgS 42, 46, 134
HgSe 42, 46
HgTe 41, 42, 46, 47

In 48
InAs 42
(In, Ga)P 146
InP 42
InSb 40—42, 46, 206
In_2Te_3 39

K 200, 205, 206
KAg_4I_5 81
$KAlSi_3O_8$ 21, 115, 225, 241, 245
$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ 209, 241
KBr 42, 140, 144, 203, 206, 232
KCl 42, 60, 76, 140, 144, 153, 200, 206—208, 232
$KClO_3$ 137
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 174
KF 200, 206
KH_2PO_4 21, 101—104
KI 42
$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ 209
$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ 209
KNO_2 21
KNO_3 111
$KNbO_3$ 98
K_2O 132
$K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ 51

La 199
$LaAlO_3$ 146
LaB_6 85—86
$(La, Ca)MnO_3$ 178
$LaMnO_3$ 178
La_2O_3 132
Li 32, 59, 199, 205—206
$LiAlSiO_4$ 69
$LiAlSi_2O_6$ 70
LiBr 71, 200

LiCl 71, 200
LiF 60, 140, 200, 206, 232, 237
$LiFePO_4$ 25, 125
LiI 71
$LiIO_3$ 162
LiMgSb 38, 39
$LiMnPO_4$ 25, 26, 125
$LiNbO_3$ 21, 104, 163
(Li, Ni)O 46
$LiNiPO_4$ 25, 26
$Li_{0.3}TiS_{1.8}$ 56
Li_2O 76, 132
Li_3Bi 38

Mg 59, 199, 243
$MgAl_2O_4$ 68
$MgCO_3$ 226
MgF_2 14, 139
$MgFe_2O_4$ 113, 214
MgO 67, 68, 71, 76, 132, 139, 159
$MgSO_4 \cdot H_2O$ 226
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 156, 226
$MgTi_2O_5$ 70
$(Mg, Fe)_2SiO_4$ 142
Mg_2SiO_4 21
Mg_2Sn 38—41
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 132
Mg_3Sb_2 38
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 225
Mn 21, 56, 239
MnBi 192
MnS 237
$MnTiO_3$ 178
Mn_3O_4 128
MoS_2 57, 134, 233, 241

M 45, 224

NH_3 98
$NH_4Ag_4I_5$ 81
NH_4Cl 108, 122, 123, 128
$NH_4H_2PO_4$ 102, 103
N_2O_5 132
$(NPCl_2)_n$ 225
Na 199, 205, 206
$NaAlSiO_4$ 21
$NaAlSi_2O_6$ 244
$NaAlSi_3O_8$ 115, 117
$NaAl_{11}O_{17}$ 80
NaBr 71, 200, 206
$NaBr \cdot 2H_2O$ 79, 80
$NaCa_2Mg_2V_3O_{12}$ 148
NaCl 21, 33, 41, 42, 60, 63, 64, 71, 80, 140, 144, 200, 206, 207, 234, 237, 240—242
$NaClO_3$ 21, 156
NaF 60, 71, 200, 206
$NaFeSi_2O_6$ 209
$NaGdO_2$ 150
NaI 41, 71
$NaLa(WO_4)_2$ 152
$NaLuO_2$ 150
$NaMg_3Al_6B_3Si_6O_{27}(OH)_4$ 67
$NaNO_2$ 21, 104, 137
$NaNO_3$ 226
$NaNbO_3$ 98, 118
NaS_x 83
$NaYF_4$ 152
Na_2O 132, 155
Na_2S 81
$Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$ 153
Nb 55, 237
NbC 250
NbN 55
$NbSe_2$ 233

Nb_2O_5 132
Nb_3Al 55
$Nb_3(Al, Ge)$ 52
Nb_3Ga 53
Nb_3Sn 52, 55, 56, 128
Ni 237, 239
$NiMnO_3$ 179
NiO 74, 108, 119
$NiSO_3 \cdot 6H_2O$ 93
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 21
$(Ni, Zn)Fe_2O_4$ 180
Ni_3Al 250
Ni_3Nb 250
Ni_3TeO_6 21

O 224, 225

P 224
P_2O_5 132
Pb 52—55, 59, 64, 198, 199
PbF_2 14, 206
$Pb(N_3)_2$ 71
PbO 98, 132
PbS 38, 42, 47, 200, 204, 206, 240
PbSe 42, 47, 200, 206
(Pb, Sn)Te 47
PbTe 42, 47
$PbTiO_3$ 99, 104
$Pb(Zr, Ti)O_3$ 97, 111
$Pb_3P_2O_8$ 128
$Pb_5Ge_3O_{11}$ 21
PdO 50

Rb 199
$RbAg_4I_5$ 81
RbBr 200, 206
RbCl 200, 206
RbF 200, 206
RbI 205

S 224
SO_3 132
Sb 224, 239
SbSI 104
Sc 199
Se 37, 38, 40, 84, 157, 224
Si 28, 35, 36, 40, 41, 44, 59, 67, 140, 144, 154, 199, 206, 224, 229, 239
SiC 26, 38, 42, 137, 226, 227, 249
SiO_2 21, 132, 155, 157, 204, 209, 216, 225
$SmCo_5$ 186
Sn 40, 52, 54, 198, 199
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 79
SnO_2 132
SnTe 46, 47
Sr 199
SrF_2 14, 206
SrO 132
$SrTiO_3$ 67, 98, 108, 118, 216, 220, 221

TaC 250
$2TaS_2 \cdot C_5H_5N$ 57
Te 224
ThO_2 249
TiO 14
TiO_2 21, 69, 132
TiS_2 233
Tl 54, 199
TlCl 84

UO_2 74
VO_2 50

V_3Si 55, 56, 128

W 55, 237, 249
WS_2 57

Y 199
YB_6 85
YF_3 152
$YFeO_3$ 176
YVO_4 148
Y_2O_3 80, 132, 148
$Y_3Al_5O_{12}$ 144, 160
$Y_3Fe_5O_{12}$ 176, 191

Zn 44, 54, 59, 243
$Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 94
$ZnFe_2O_4$ 179
$Zn(Mn_2)O_4$ 174
ZnO 21, 84, 96
ZnS 21, 90, 94—96, 137, 139, 162, 206
ZnSe 41, 139, 206
ZnTe 41, 42, 206
Zn_2SiO_4 148
ZrO_2 71, 81, 132
$ZrSiO_4$ 102, 134

主 题 索 引

二 画

二向色性 (dichroic) 142
二次谐波发生 (second harmonic generation) 161
力学性质 (mechanical properties) 197—252

四 画

分子轨道理论 (molecular orbital theory) 28—33
分子回路 (molecular circuits) 48, 49
分子柔性 (molecular flexibility) 223—225
手性(对映体) [handedness (enantiomorphism)] 4, 11, 17—19, 105, 107, 155—158
方钠石 (sodalite) 153, 154
方解石 (calcite) 9, 124, 136, 225, 226, 238, 240, 245
内能 (internal energy) 63
内聚强度 (cohesive strength) 197, 232
反铁电性 (antiferroelectric) 101, 103
反铁磁性 (antiferromagnetic) 17, 25, 72, 112, 113, 119, 120, 123—125, 128, 166, 175, 176, 179, 180, 188, 189, 194
反射率 (reflectivity) 134, 139
不可逆性 (irreversible properties) 15—16
不透明性 (opacity) 75
无中心的 (acentric) 11, 93, 94, 96, 127, 161, 162
无机高聚物 (inorganic polymers) 225
介电常数 (dielectric constant) 89, 92, 97, 103—105, 118, 132, 223
双折射 (birefrigence) 119, 134—137, 163, 192
比热 (specific heat) 63—65
云母 (micas) 211, 213, 237, 240, 245

五 画

四水(合)酒石酸钾钠 (rochelle salt) 91, 101
石英 (quartz) 13, 14, 21, 65, 68, 69, 79, 83, 93, 95, 96, 108, 115, 120, 121, 128, 156, 157, 160, 162, 198, 202, 207, 209, 214, 216, 218—222, 225, 227, 230, 245, 247
石膏 (gypsum) 134, 225, 226, 241
石墨 (graphite) 28, 33—34, 57, 66, 83, 167, 227, 232, 233, 241
石榴石 (garnets) 132, 145, 166, 188—193

白云母 (muscovite) 209, 211, 213, 240, 245
白钨矿 (scheelite) 21, 151
白榴石 (leucite) 220
正长石 (orthoclase) 22, 225, 227, 241, 245
正铁氧体 (orthoferrites) 8, 188, 189
对映体 (参见手性) [enantiomorphism (see handedness)]
对称元素 (symmetry elements) 1—27, 90, 100—101, 135, 156
对称性分布 (symmetry distribution) 9—11
对称性分类 (symmetry classes) 159
发光 (luminescence) 147—152
发光二极管 (light-emitting diodes) 147
闪锌矿 (sphalerite) 93, 136, 137
(zincblende) 35, 39, 41, 42, 46, 93—94, 162, 206, 208
切变刚度 (弹性) [shear stiffness (elastic)] 95, 96, 197, 200, 201, 204
平衡性质 (equilibrium properties) 14—16, 18
半导体 (semiconductors) 28, 29, 34—49, 96, 97, 146, 162
半导体交叉取代 (semiconductor cross-substitution) 39, 47
半导体掺杂 (semiconductor doping) 43—46
半导体超点阵 (semiconductor superlattice) 49
半导体键 (semiconductor bonding) 37, 38
半金属 (semimetal) 14, 33, 46, 47, 53, 58
半径比 (radius-ratio) 71
电子迁移率 (electron mobility) 32, 34, 36, 40—43, 44
电子极化率 (electronic polarizability) 88, 89, 110, 118, 127, 136, 142, 160, 161, 194
电子学材料 (electronic materials) 34—36
电子输运 (electronic transport) 28—57
电介质 (dielectric) 110
电介质极化率 (dielectric susceptibility) 107—110, 118
电气石 (tourmaline) 67, 142, 211
电光效应 (electrooptic effect) 123, 159, 160, 163
电负性 (electronegativity) 40—43
电导率 (electric conductivity) 20, 28, 34, 38, 41, 43, 45, 50, 51, 65, 77, 79, 82, 84
电场 (electric field) 15, 17, 19, 28, 63, 67, 83, 88, 96, 97, 102, 108—111, 114, 122, 123, 124, 126, 136, 158—161, 163, 168, 194, 222
电阻率 (electric resistivity) 16, 33, 46, 47, 50, 52
电极化 (electric polarization) 19—20, 108, 109, 118, 126, 136, 142, 160, 161, 194
电极化率 (electric susceptibility) 18, 161
电容率 (permittivity) 92, 97, 104, 111, 118
电偶极矩 (electric dipole moment) 136, 138, 161
电致伸缩 (electrostriction) 160

电离性 (ionicity) 41, 42
电离势 (ionization potential) 176, 177
电磁分子电子共振 [electromagnetic molecular electronic resonance (EMER)] 48

六 画

自由度 (degree of freedom) 63
自由能 (free energy) 108—111, 114, 117—123
自发极化 (spontaneous polarization) 90, 91, 97, 102, 104, 107, 109, 111, 114, 118, 126—128, 157, 158
自发磁化 (spontaneous magnetization) 166, 179, 187, 189
成键轨道 (orbital bonding) 33, 34
成键缺陷(在冰中) [bonding defects (in ice)] 77—79
轨道重叠 (orbital overlap) 176, 178
轨道波函数 (orbital wave function) 28—31
轨道简并 (orbital degeneracy) 181
亚稳性(结构的) [metastability (structural)] 56
亚稳磁体 (metamagnets) 166
亚铁磁性 (ferrimagnetic) 107, 109, 112, 118—120
共价键 (covalent bonding) 28, 35, 37, 171, 226, 227, 241, 243
共振频率 (resonant frequency) 95, 96, 138, 144, 217
红外光谱 (infrared spectra) 203
红外吸收(infrared absorption) 202
红宝石 (ruby) 76, 144
红柱石 (andalusite) 14
红锌矿 (zincite) 21, 94
纤维光波导 (fibre optical waveguides) 133
纤锌矿 (wurtzite) 90—93, 96, 136, 137
冰(ice) 77—79, 198
交换相互作用 (exchange interactions) 72, 175—179, 188, 189
尖晶石 (spinels) 10, 14, 48, 82, 166, 171—174, 179—181, 186—187, 231
多向色性 (pleochroic) 142
多晶型 (polymorph) 14, 33, 226
老化 (aging) 223
地震波 (seismic waves) 197, 214
次发性铁性体 (secondary ferroic) 108, 110, 117—126
全息照相 (holograms) 163
各向异性传导率 (anisotropic conductivity) 50—52
各向异性超导率 (anisotropic superconductivity) 57
长石 (feldspars) 14, 115—117, 220, 227, 241
有中心的 (centric) 2, 11, 19, 93—94, 112, 116, 127, 162, 163, 194
刚玉 (corundum) 14, 21, 179, 214, 225, 230, 232, 245
阴极射线致色 (cathodochromic) 152—155
异常铁电性 (improper ferroelectrics) 104
扩散 (diffusion) 73—76, 79, 82, 83
扩散机理 (diffusion mechanisms) 73—74

扩散硬化 (diffusion hardening) 239
压电 (piezoelectric) 19, 20, 22, 92—96, 109, 120, 123, 195, 218, 222, 223
压电系数 (piezoelectric coefficient) 108, 110, 111, 120, 123
压电偶合 (piezoelectric coupling) 104, 160, 218, 222
压磁 (piezomagnetic) 109, 194
压磁系数 (piezomagnetic coefficient) 108, 110, 124
光方式着色 (optical-mode coloration) 154
光电导体 (photoconductors) 40, 84
光电效应 (photoelectric effect) 83
光色散 (dispersion of light) 131, 136
光吸收 (absorption of light) 134, 138—143, 144, 148, 152, 154, 157
(optical absorption) 45
光学性质 (optical properties) 131—164
光学窗口 (optical windows) 137—141
光学晶格振动 (optical lattice vibration) 62, 63
光泽 (luster) 133, 134
光致发光 (photoluminescence) 148, 150
光率体 (indicatrix) 135, 136, 159
光弹性 (photoelasticity) 120, 121, 158—160

七　画

声电效应 (acoustoelectric effect) 96—97
声光 (acoustooptics) 197
声波 (acoustic wave) 96
声晶格振动 (acoustic lattice vibration) 62, 63
位移性相变 (displacive phase transitions) 69, 101, 103, 126, 219
位错 (dislocations) 233—238, 248
体积压缩性 (volume compressibility) 198, 207
体积弹性模量 (bulk modulus) 198, 199, 210
体积膨胀率 (volume expansivity) 69, 70
阻塞 (pinning) 246
抗磁性 (diamagnetic) 50, 52, 112, 118, 165—167, 191
韧性 (toughness) 244—246
沉淀硬化 (precipitation hardening) 239
折射率 (refractive index) 131—137, 139, 140, 158, 159, 163, 193
时间反转 (time reversal) 17, 23—25, 123—125, 128, 194
抛光 (polishing) 227—231
应力 (stress) 15—18, 20, 22, 68, 73, 74, 92—94, 107—111, 113—117, 119, 122—124, 127, 158, 160, 197, 204—207, 211, 219, 224, 237—240, 243, 246—248
扭折带 (kink bands) 237, 238
角闪石 (hornblende) 209
肖钠长石 (pericline) 115—117
赤铁矿 (hematite) 112—113
层压玻璃 (glass lamination) 247

八　画

表面波 (surface waves) 197, 198, 218, 222
表面能 (surface energy) 75
胁变(应变) (strain) 15,19,68,96, 99, 101, 108—111,113—120,127, 158, 159, 197, 204, 208, 211, 219—220, 247
胁变硬化 (strain hardening) 238
屈服应力 (yield stress) 234, 240
织构 (texture) 183, 240
定向固化 (directional solidification) 183
定向固化共熔体 (directionally solidified eutectics) 249
物理性质 (physical properties) 14—18
直接检查法 (direct inspection method) 19—22
非线性光学材料 (nonlinear optical materials) 160—163
非连锁 (anisodesmic) 68—69
范性形变 (plastic deformation) 233—238
空穴 (vacancies) 14, 43, 45—46, 73—76, 77, 80—81, 144
空间电荷极化 (space charge polarization) 89
空间群 (space group) 6—11
饱和磁化 (saturation magnetization) 171, 186, 189—190
受主杂质含量 (acceptor impurity levels) 43—45
软玉 (nephrite) 244—246
软模行为 (soft-mode behavior) 67, 220—221
软磁体 (soft magnets) 183—186
沸石 (zeolites) 74, 83, 220, 227
岩盐 (rocksalt) 10,21,32,41—42, 55, 60, 71, 119, 140, 200, 205—208, 232, 235, 236, 240—242,245
固体电池材料 (solid state battery materials) 82—83
固体电解质 (solid electrolytes) 81
固体润滑剂 (solid lubricants) 232, 233, 241
固溶体 (solid solution) 47, 55,56, 73,80, 85, 146, 239
固溶硬化 (solution hardening) 239
金红石 (rutile) 8, 9, 14, 21, 178
金刚石 (diamond) 28, 33—35,39, 45, 59, 64, 66, 88, 134, 138,167, 206, 208, 225—230, 235, 243—244, 245
金属 (metals) 17, 28, 34, 37, 47, 50—57, 64—65, 66, 73, 84, 133, 174—175, 184—186, 192, 198, 208, 227, 231—234, 236, 243,248
金属导电性 (metallic conductivity) 38, 50—51
金属陶瓷 (cermets) 231, 249
金属键 (matallic bonding) 39, 49, 50, 243
金绿宝石 (chrysoberyl) 14, 142
泻盐 (epsomite) 226
坡莫合金 (permalloy) 183, 184

九　画

点群 (晶类) [point group (crystal class)] 1—6, 10, 17, 18, 19—22, 90, 91, 94, 109,111,116,122,

126, 135, 155
相变(phase transitions) 56, 98, 101, 102, 122, 125, 166, 219, 220, 221, 224, 239
相变硬化 (transformation hardening) 238
张量 (tensors) 15, 18—22, 28, 68, 109, 116—123, 128, 197
孪(双)晶作用 (twinning) 107—108, 111, 114—123, 237—238
厚膜 (thick film) 50
复合材料 (composite materials) 248—250
研磨 (grinding) 227—231
蚀刻 (etching) 228—230
顺电性 (paraelectric) 103, 106
顺磁性 (paramagnetic) 25, 112, 119, 165—167, 174, 177, 191, 195
绝热去磁 (adiabatic demagnetization) 174
染料的光谱敏化 (dye spectral sensitization) 83, 84
施主杂质含量 (donor impurity levels) 43—45
氢键 (hydrogen bonding) 101—103, 226, 241
钙长石 (anorthite) 117
钙钛矿 (perovskite) 10, 97—100, 111, 118, 153, 176, 178, 188, 220, 221
歪长石 (analbite) 117
钠长石 (albite) 115—117, 220
钨青铜 (tungsten-bronze) 83, 104
钛铁矿 (ilmenite) 21, 134, 178, 179
氟磷灰石 (fluorapatite) 6, 149
绝缘体 (insulators) 28, 32, 33, 37, 53, 65, 67
玻璃 (glass) 17, 65, 68, 198, 204, 209, 224—227, 229, 243, 246—248
玻璃纤维 (glass fibers) 133, 248
玻璃退火 (glass tempering) 241
带重叠 (band overlap) 32, 34, 46, 47
带隙 (band gap) 29, 33, 37, 40—43, 45—47, 84, 131, 136—139, 141, 144, 146, 162

十 画

原子轨道理论 (atomic orbital theory) 28—34
原子间距 (interatomic distance) 11—13, 34, 55, 59, 60, 70, 98, 198, 199, 203, 215, 226
原子极化率 (atomic polarizability) 131—132, 136, 156, 159, 160
原子(热)振动 [atomic (thermal) vibrations] 59, 60, 65, 68, 73, 74, 201, 220
热方式着色 (thermal-mode coloration) 154
热电 (pyroelectric) 19, 89—92, 97, 105
热导率 (thermal conductivity) 64—67, 84, 140, 231
热性质 (thermal properties) 59—87
热能 (thermal energy) 64, 108
热离子材料 (thermionic materials) 85, 86
热震 (thermal shock) 68, 231
热膨胀 (thermal expansion) 67—73, 91, 96, 140, 217—221, 231, 247

能带 (energy bands) 28—34
振动能 (vibrational energy) 63
烧结 (sintering) 74—76
疲劳 (fatigue) 231
致密化 (densification) 75
脆性破裂 (brittle fracture) 243, 244
破裂应力 (fracture stress) 248
破裂表面能 (fracture surface energy) 243, 245, 246
彩色照相 (photochromic) 152—155
陶瓷 (ceramics) 17, 50, 73, 75, 77, 182, 186, 223, 231, 244, 247
高岭石 (kaolinite) 21, 241, 245
顽火石 (enstatite) 238
透闪石 (tremolite) 241
透长石 (sanidine) 8, 116
球霰石 (vaterite) 136
氧化锆 (zirconia) 80, 81
氧化铝 (alumina) 73, 75, 76, 202, 227, 231, 249
氧化铝陶瓷 (alumina ceramics) 73, 75
氧化镁 (magnesia) 202
缺陷稳定氧化物 (defect-stabilized oxide) 74, 80, 81
离子开关 (ionic switches) 79, 80
离子半径 (ionic radii) 98, 226
离子导电性 (ionic conductivity 74, 77—82
离子导体 (ionic conductor) 88
离子极化率 (ionic polarizability) 88, 89
离子键 (ionic bonding) 28, 39, 43, 226, 241
离子输运 (ion transport) 59—87
铁双电性 (ferrobielectric) 108, 110, 117, 118, 128
铁双弹性 (ferrobielastic) 108, 110, 115, 120, 121, 128
铁双磁性 (ferrobimagnetic) 108, 110, 112, 118 119
铁电性 (ferroelectric) 16, 18, 88—130, 132, 157, 194
铁性晶体点群 (ferroic point groups) 126—128
铁性晶体对称性 (ferroic symmetry) 126—128
铁弹性 (ferroelastic) 16, 104, 107—111, 113—118, 122, 127—128, 237
铁弹铁电 (ferroelastoelectric) 108, 110, 122, 128
铁磁共振 (ferromagnetic resonance) 190
铁磁性 (ferromagnetic) 17, 48, 54, 72, 92, 107—111, 114, 128, 166, 169, 175—180, 183, 186, 188, 191, 192, 194
铁磁铁弹 (ferromagnetoelastic) 108, 110, 124, 128
铁磁铁电 (ferromagnetoelectric) 108, 110, 123, 128

十一画

弹性 (elasticity) 197—219
弹性各向异性 (elastic anisotropy) 201, 204—213
弹性刚度 (elastic stiffness) 197—219, 249
弹性刚度与压力关系 (elastic stiffness-pressure dependence) 214—216

弹性刚度与温度关系 (elastic stiffness-temperature dependence) 216, 217, 219, 220
弹性柔量 (elastic compliance) 15—19, 108—110, 115, 120, 121
弹性模量 (elastic modulus) 197, 209, 232
萤石 (fluorite) 14, 134, 206, 208, 225, 242, 245
黄玉 (topaz) 67, 134, 225, 241
黄铁矿 (pyrite) 20, 21, 39
黄锡矿 (stannite) 39
黄铜矿 (chalcopyrite) 39
偶极极化率 (dipole polarizability) 88, 89
偶极矩 (dipole moment) 88, 91, 94, 98
旋光的 (optically active) 112
旋光性 (optical activity) 155—158
菱铁矿 (siderite) 124
菱镁矿 (magnesite) 223
硅 (silicon) 34—36, 40, 42, 44, 67, 138, 140, 184, 187, 222
硅酸盐 (silicates) 209—211, 224, 225, 241, 245
硅酸锌矿 (willemite) 148
蛋白石 (opal) 141
液晶 (liquid crystals) 17, 1 6
副黄碲矿 (paratellurite) 201
斜顽火石 (clinoenstatite) 238
绿柱石 (beryl) 14, 21, 67, 83, 209, 211, 214, 216
假同晶 (pseudomorphism) 182
粘附 (adhesion) 231
密度 (density) 13, 14, 131, 159, 198, 199, 209, 226, 249
寄生铁磁性 (parasitic ferromagnetism) 166, 188
矫顽场 (coercive field) 52—54, 56, 104—106, 110, 112, 126, 180, 183
铝镍钴合金 (Alnico) 185
偏振(极化) (polarization) 92—95
偏振光波 (polarized light waves) 155—158, 191—195

十 二 画

晶系 (crystal systems) 4, 6, 10
晶体各向异性 (crystalline anisotropy) 180—186
晶体对称性 (crystal symmetry) 161
晶体场理论 (crystal field theory) 169—174
晶类(参阅点群) [crystal class (see point group)]
晶格能 (lattice energy) 227
晶格振动 (lattice vibrations) 60—63, 138
晶格振动模 (lattice vibration modes) 202, 205—208, 220
晶粒边界 (grain boundaries) 75
晶粒间破裂 (intergranular frature) 231, 245
硬石膏 (anhydrite) 226
硬玉 (jadeite) 245, 246
硬金属 (hard metals) 238, 239, 240
硬度 (hardness) 227, 236, 237
硬度各向异性 (hardness anisotropy) 209, 227, 236, 237
硬磁体 (hard magnets) 183—186
强化玻璃 (glass strengthening) 246—248
锂辉石 (spodumene) 70

锆石 (zircon) 14, 102, 134, 230
氮化硼 (boron nitride) 66, 83
硫酸镁石 (kieserite) 226
辉钼矿 (molybdenite) 134, 227, 233, 241
滑石 (talc) 225, 226, 233, 241
滑移 (gliding) 236, 237, 238
滑移系统 (slip systems) 234—237
畴 (domains) 17, 82, 102, 105—126, 158
溅射 (sputtering) 189
温度补偿材料 (temperature compensated materials) 218—221
温差电材料 (thermoelectric materials) 84, 85
剩余射线 (restrahlen) 139
剩余磁化 (remanent magnetization) 111
滞后 (hysteresis) 97, 105, 107, 111, 118, 166, 183
滞后性质 (hysteretic properties) 15, 16
着色缺陷 (coloring imperfection) 143, 144
超导 (superconductivity) 52—57
超导转变温度 (superconductor transition temperatures) 53—57
超声波 (ultrasonic waves) 158
超声衰减 (ultrasonic attenuation) 67
超顺磁体 (superparamagnets) 166
超透磁合金 (supermalloy) 185, 192
超离子导体 (superionic conductors) 80—82

十 三 画

锗 (germanium) 35, 36, 37, 40—43, 67, 138
蓝晶石 (kyanite) 14
硼化物 (borides) 85, 86
填隙 (interstitials) 14, 73, 77, 81
微波石榴石 (microwave garnets) 189—191
微斜长石 (microcline) 115
辐射损伤 (radiation damage) 14, 40, 65
键角 (bond angle) 11—13
键强 (bond strength) 71, 72, 138, 198, 199, 226
解理 (cleavage) 115, 117, 134, 210, 211, 227, 231, 240—243
照相过程 (photographic process) 83, 84
锰磷锂矿 (lithiophilite) 25—26, 125

十 四 画

磁化 (magnetization) 15, 16, 19, 22, 23, 108—114, 119, 124, 126, 165, 168, 178—180, 184, 188—194
磁化率 (magnetic susceptibity) 19, 108, 109, 110, 118—119, 125, 165—169, 174
磁导率 (permeability) 165, 183
磁电 (magnetoelectric) 19, 26, 109, 125, 193, 194
磁电系数 (magnetoelectric coefficient) 108—109, 125
磁对称性 (magnetic symmetry) 22—26, 109, 188
磁有序 (magnetic ordering) 175
磁光 (magnetooptic) 48, 191—193

磁交换相互作用 (magnetic exchange interactions) 72, 175—179, 188—190
磁长程有序 (magnetic long-range ordering) 17, 25, 40, 54, 101, 125, 173, 176, 195
磁各向异性 (magnetic anisotropy) 167, 180—183
磁场 (magnetic field) 15—19, 47, 52, 108—113, 119, 120, 125, 165—168, 182, 190—192, 193
磁泡存储器 (bubble memories) 186—189
磁转变 (magnetic transition) 174—178
磁空间群 (magnetic space group) 188
磁性半导体 (magnetic semiconductors) 47, 48
磁性材料 (magnetic materials) 165—196
磁点群 (magnetic point group) 24—26, 113, 125, 128, 195
磁铁矿 (magnetite) 112, 175, 179, 183
磁铁铅矿 (magnetoplumbite) 185, 186, 188
磁致电阻 (magnetoresistance) 47, 48
磁致伸缩 (magnetostriction) 183, 185, 190, 194
磁致弹性 (magnetoelastic) 19
磁致弹性收缩 (magnetoelastic contractions) 72
磁矩 (magnetic moments) 22—25, 125, 165, 166, 169, 178—182, 187, 195, 194
磁短程有序 (magnetic short-range order) 72
磁畴 (magnetic domains) 182, 187—189, 192
磁膨胀 (magnetic dilation) 72
镁铝榴石 (pyrope) 132
镁橄榄石 (forsterite) 21, 214
蔗糖 (sucrose) 1, 21
静电复制 (xerography) 40
稳态性质 (steady-state properties) 15—16, 18

十五画以上

熵 (entropy) 19, 108
颜色 (color) 141—144, 146, 149, 152—153
橄榄石 (olivine) 14, 25, 125, 142
摩擦 (friction) 231—233
磨损 (wear) 231—233, 239
磨蚀 (abrasion) 229—231, 244
激光受激漫射 (laser stimulated diffusion) 76
激光掺杂 (laser doping) 144—145
激光器 (lasers) 47—48, 66, 76, 133, 140, 144—146, 160, 163
激活剂 (发光) [activators (luminescent)] 147—152
激活能 (activation energy) 79, 80, 81
薄膜 (thin film) 50
磷灰石 (apatite) 21, 149, 225
磷光体 (phosphors) 147—152
磷铁锂矿 (triphylite) 125
霰石 (aragonite) 136, 226
蠕变 (creep) 247

A—Z

Akhiezer机理(Akhiezer mechanism) 67

Beilby层 (Beilby layer) 230

Burgers 矢量 (Burgers vectors) 234

Cooper对 (Cooper pair) 54, 56

Curie 温度 (Curie temperature) 52—57, 72, 103—105, 112, 166, 169, 176, 191—192

Curie-Weiss定律 (Curie-Weiss law) 103, 125, 166, 174

Debye 温度 (Debye temperature) 59, 63, 67

Euler作图法 (Euler's construction) 3, 4

F心 (F-centers) 144, 153—154

Faraday 效应 (Faraday effect) 113, 114, 191—193

Gladstone-Dale 关系式 (Gladstone-Dale relation) 131, 132

Griffith 方程 (Griffith equation) 298

Guinier-Preston区(Guinier-Preston zones) 234

Hooke定律 (Hooke's law) 197

Hund定则 (Hund's rules) 170, 175

Jahn-Teller 效应 (Jahn-Teller effect) 173

Kerr效应 (Kerr effect) 191

Knoop硬度 (Knoop hardness) 237

Lorenz-Lorentz 方程 (Lorenz-Lorentz equation) 159

Mohs标度 (Mohs scale) 15, 225—227, 231, 233

Mooser-Pearson 关系 (8—N 定则) [Mooser-Pearson relation (8—N rule)] 37, 38

Néel 点 (Néel point) 118, 125, 126, 166, 176, 178

Nernst-Einstein方程 (Nernst-Einstein equation) 77

Neumann 原理 (Neumann's principle) 20, 22, 24, 135

Pauli 不相容原理 (Pauli exclusion principle) 72, 175, 177

Pauli顺磁性 (Pauli paramagnetism) 166

Rayleigh波 (Rayleigh waves) 221, 222, 243

Seeback效应 (Seeback effect) 84

van der Waals 键 (van der waals bonding) 233

Young 模量 (Young's modulus) 204, 248

β-氧化铝 (β-alumina) 82

β-锂霞石 (β-eucryptite) 69, 248